

Cornel Bodea

Tratat

de

biochimie

vegetală

Partea I fitochimie

**VOL.
I**

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMINE

Tratat de biochimie vegetală

V. Popovici

Partea I. Fitochimie

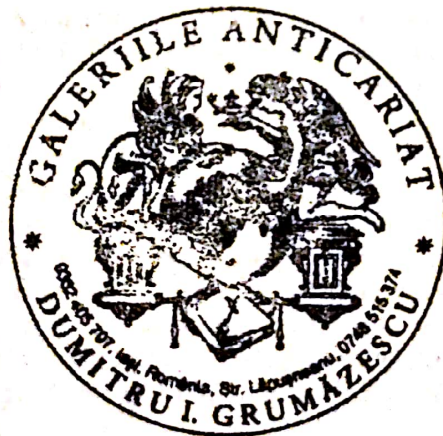
vol. I

de

Cornel Bodea

ÎN COLABORARE CU:

Valer Fărcășan, Elena Nicoară, Horia Slușanschi



EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

1964

PREFAȚĂ

În urma perfecționării metodelor de identificare și extragere a produselor naturali și a introducerii unor metode noi în studiul acestor substanțe, apare astăzi și mai evidentă complexitatea construcției chimice a organismelor vegetale. Numărul substanțelor — îndeosebi organice — găsite în plante este uimitor de mare. Numeroase din ele, cunoscute mai de mult sau descoperite mai recent, constituie produși de remarcabilă importanță biologică, farmacologică sau tehnică, ceea ce face ca proprietățile și structura lor să intereseze nu numai pe cercetătorul biochimist, chimist și biolog din institutelor de cercetări, ci și un cerc larg de specialiști care activează în producție.

Prin elaborarea unui tratat consacrat componentelor chimici ai organismelor vegetale s-a căutat să se acopere o necesitate izvorâtă din avântul pe care l-a luat astăzi în țara noastră cercetarea științifică și dezvoltarea industrială, care solicită posibilități mereu sporite de documentare, între altele și în sectorul produselor naturali.

Situația reală a materiei din organisme vii nu poate fi redată numai prin descrierea diferitelor substanțe sau grupe de substanțe așa cum ele se găsesc în plantă în momentul izolării lor, deoarece materia vie se caracterizează, după cum este prea bine știut, printr-un dinamism excepțional, concretizat în corelația intimă între diferitele grupe de substanțe și mediul înconjurător. De aceea, este în intenția autorilor ca descrierea proprietăților și structurii substanțelor din plante să fie urmată de o prezentare a mecanismului chimic al biosintezei și biodegradării lor. Tratatul urmează să cuprindă astfel două părți:

Partea I: Substanțele componente ale organismelor vegetale, reprezentând o biochimie statică (fitochimie).

Partea a II-a: Mecanismul chimic al biosintezei și biodegradării substanțelor organice din plante, reprezentând o biochimie dinamică.

Problemele din partea I sînt tratate în trei volume, primele două fiind consacrate substanțelor organice întâlnite în regnul vegetal iar volumul al treilea, substanțelor minerale și compoziției chimice a principalelor plante de cultură.

Numărul deosebit de mare al substanțelor organice găsite în plante a ridicat problema dificilă a selecționării și grupării materialului. Prezentarea numai a substanțelor considerate ca principale nu își găsește justificare, întrucât numeroși reprezentanți priviți pînă nu de mult ca lipsiți de importanță fiziologică sau practică s-au dovedit a îndeplini un rol important în metabolismul vegetal sau a fi substanțe de interes practic. Drept consecință pentru a răspunde la unul din principalele scopuri urmărite, de a da o orientare cît mai completă asupra stării actuale a cunoștințelor noastre în domeniul fitochimiei, care să permită abordarea unor noi probleme în studiul produșilor naturali de origine vegetală, s-a pus problema cuprinderii vastului material într-o formă cît mai sintetică. S-a considerat că aceasta se poate realiza cel mai bine folosind drept principal criteriu de clasificare a substanțelor structura lor chimică și după prezentarea în ansamblu a clasei, cuprinderea diferiților compuși sub formă de tabele — îndeosebi în cazul acelor grupe care se caracterizează printr-un număr deosebit de mare de reprezentanți.

Dacă se ia în considerare rolul fiziologic jucat de diferitele grupe de substanțe organice vegetale, se pot distinge trei categorii: componenți plastici și energetici, ergoni și componenți secundari.

La unele grupe de substanțe, ca de exemplu în cazul unor ergoni, cum sînt enzimele, vitaminele și substanțele de creștere, cît și al unor componenți secundari, cum sînt fitoncidele și insecticidele vegetale, s-a ivit necesitatea încadrării unor substanțe cu structură variată pe baza acțiunii lor fiziologice.

Diferențierea componenților vegetali în cele trei categorii de substanțe sus-arătate nu trebuie considerată ca fiind rigidă, întrucît de multe ori funcția biologică a unei substanțe se modifică în decursul dezvoltării plantei sau o anumită substanță poate îndeplini, după necesitățile vieții, funcții diferite.

La fiecare grupă de substanțe sînt date, după descrierea proprietăților și a structurii, indicații asupra răspîndirii, rolului fiziologic, principiilor de izolare și dozare, precum și asupra unor utilizări practice. S-a considerat că o adîncire a metodelor de obținere prin sinteză a substanțelor descrise și a metodelor care au servit la dovedirea structurii aparțin chimiei organice.

Pentru a permite ca toți produșii amintiți, împreună cu proprietățile lor, să poată fi urmăriți în literatura de specialitate, s-au indicat în toate cazurile principalii autori și anul în care a fost publicată sau recenzată lucrarea respectivă. În felul acesta, apelînd la revistele de centralizare cum sînt *Referativnyi jurnal*, *Chemical abstracts*, *Chemisches Zentralblatt* și altele, se pot obține comod informații suplimentare.

Sînt descrise în general substanțele cu structură cunoscută, acordîndu-se atenție configurației lor, ținînd seama de faptul că biochimia modernă a scos în multe cazuri în evidență interesante corelații între structura sterică și funcția fiziologică.

Indexele de substanțe de la sfîrșitul fiecărui volum și indexul de plante de la sfîrșitul volumului III permit pe de o parte orientarea asupra structurii, proprietăților și răspîndirii unei anumite substanțe în regnul vegetal, iar pe de altă parte cunoașterea substanțelor găsite pînă în prezent într-o anumită plantă.

C. Bodea

TABLA DE MATERII

COMPONENȚI ORGANICI PLASTICI ȘI ENERGETICI

	Pag.
Cap. I. Glucide (hidrați de carbon, zaharuri)	15
Constituție chimică generală	15
Clasificare generală	16
Monoglucide (monozaharide) sau oze	17
Configurația spațială, izomeria și reprezentarea ozelor	18
Configurația	18
Formele semiacetalice sau lactolice. Furanoze și piranoze	19
Izomeria α - β (anomeria). Mutarotația	24
Reprezentarea perspectivă a furanozelor și piranozelor	25
Proprietăți fizice ale ozelor	27
Proprietăți chimice ale ozelor	28
Prođuși de transformare ai ozelor	28
Prođuși de reducere	28
Prođuși de oxidare	30
Transformări sub acțiunea alcaliilor	34
Transformări sub acțiunea acizilor	36
Derivați ai ozelor	37
Derivați ai grupării carbonilice	37
Derivați ai grupărilor hidroxilice	42
Sinteza și degradarea ozelor <i>in vitro</i>	57
Oze și derivați întâlniți în regnul vegetal	60
Oze cu 3 atomi de carbon. Trioze	63
Oze cu 4 atomi de carbon. Tetroze	64
Oze cu 5 atomi de carbon. Pentoze. Desoxipentoze	64
Oze cu 6 atomi de carbon. Hexoze și metiltoze (metilpentoze)	66
Oze cu 7 atomi de carbon. Heptoze	75
Oze cu 8 și 9 atomi de carbon. Octoze, nonoze	77
Oze cu catene ramificate	78
Prođuși de transformare și derivați ai ozelor	79
Oligoglucide	86
Proprietăți fizice generale	88
Proprietăți chimice generale	89
Diglucide	90
Diglucide cu resturi de pentoze și metilpentoze	91
Diglucide formate din resturi de hexoză	93
Triglucide	109
Tetraglucide	116

	Pag.
Pentaglucide	118
Hexa- și heptaglucide	119
Răspîndirea în regnul vegetal a mono- și oligoglucidelor	120
Rolul fiziologic al mono- și oligoglucidelor	120
Principii de izolare, identificare și determinare a mono- și oligoglucidelor	129
Utilizări practice ale mono- și oligoglucidelor	124
Poliglucide	125
Proprietăți fizice generale	125
Proprietăți chimice generale	125
Structura generală a poliglucidelor	126
Clasificarea poliglucidelor	129
Poliglucide omogene	129
Poliglucide formate din resturi de aldohexoze	129
Poliglucide formate din resturi de D-glucoză. Glucani	129
Poliglucide formate din resturi de D-manoză. Manani	163
Poliglucide formate din resturi de D-galactoză. Galactani	166
Poliglucide formate din resturi de cetohexoze	168
Poliglucide formate din resturi de D-fructoză. Fructani	168
Poliglucide formate din resturi de aldopentoză	173
Poliglucide formate din L-arabinoză. Arabani	173
Poliglucide formate din D-xiloză. Xilani	173
Poliglucide formate din resturi de monoglucide esterificate	174
Poliglucide formate din resturi de aminoglucide N-acetilate	175
Poliglucide neomogene	177
Poliglucide neomogene fără acizi uronici	177
Poliglucide neomogene cu acizi uronici	185
Hemiceluloze	185
Materii pectice	188
Gume vegetale	193
Mucilagii vegetale	198
Poliglucide neomogene „specifice” din bacterii. Imunopoliglucide	200
Mucopoliglucide	200
Principii de izolare, identificare și dozare a poliglucidelor	203
Cap. II. Protide	205
Constituție chimică generală	206
Clasificare generală	206
Protide simple: aminoacizi (acizi aminați) și derivații lor apropiați	207
Constituție chimică și clasificare	207
Proprietăți fizico-chimice	208
Proprietăți chimice	217
Transformări biochimice ale aminoacizilor	222
Sinteze ale aminoacizilor	225
Aminoacizi și derivați apropiați găsiți în plante	225
Aminoacizi cu caracter neutru (monoamino-monocarboxilici și diamino-dicarboxilici) și derivați	226
Aminoacizi cu caracter acid (monoamino-dicarboxilici) și derivați	245
Aminoacizi cu caracter bazic (diamino-monocarboxilici)	253
Aminoacizi heterociclici	257
Aminoacizi și derivați	261
Aminoacizi aromatici	264
Principii de separare, identificare și determinare a aminoacizilor	265
Răspîndire în regnul vegetal	267
Rol fiziologic	267
Poliprotide	268
Poliprotide inferioare	268
Peptide și polipeptide	268

	Pag.
Albumoze (proteoze) și peptone	275
Poliprotide superioare	275
Proteide (substanțe proteice, materii proteice sau proteine)	275
Constituție chimică generală	276
Proprietăți fizico-chimice	277
Comportări chimice	280
Diferite proteide vegetale	295
Holoproteide	295
Heteroproteide	306
Combinații moleculare ale proteidelor	317
Răspîndirea proteidelor în regnul vegetal	318
Principii de izolare, purificare și dozare a proteidelor	319
Rolul fiziologic vegetal al proteidelor	320
Utilizări practice ale proteidelor	321
Cap. III. Lipide	322
Constituție chimică generală	323
Clasificare	323
Lipide simple	323
Gliceride	324
Unități structurale ale gliceridelor vegetale	324
Gliceride vegetale	348
Răspîndire în regnul vegetal	357
Rol fiziologic	359
Principii de extragere și de determinare	359
Utilizări practice	360
Steride și steroli. Fitosteride și fitosteroli	361
Unități structurale ale fitosteridelor	362
Sterolii găsiți în plante	367
Răspîndirea fitosteridelor și fitosterolilor	383
Principii de izolare și determinare	383
Rol fiziologic	384
Utilizări practice	385
Ceruri vegetale. Ceride. Etolide	385
Compoziție chimică	385
Proprietăți fizice	396
Proprietăți chimice	396
Diferite ceruri vegetale	396
Răspîndire	399
Rol fiziologic	400
Principii de izolare și determinare	400
Utilizări practice	400
Lipide complexe	401
Fosfatide sau fosfolipide. Cerebrine și cerebrozide	401
Constituție chimică generală	401
Unități structurale ale fosfatidelor vegetale	402
Proprietăți fizice	404
Proprietăți chimice	405
Clasificare	405
Diferite fosfatide vegetale	406
Cerebrine și cerebrozide	412
Glicosulfolipide	413
Răspîndirea lipidelor complexe în regnul vegetal	414
Rol fiziologic	416
Principii de izolare și determinare	416
Utilizări practice	417

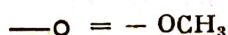
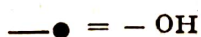
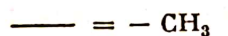
	Pag.
Cap. IV. Acizi organici	418
Acizi dicarboxilici saturați	419
Acizi dicarboxilici nesaturați	421
Acizi tricarboxilici	422
Acizi alcooli (hidroxi-acizi)	423
Acizi aldehidici (aldo-acizi)	433
Acizi cetonici (ceto-acizi)	434
Acizi hidroxi-cetonici	437
Acizi fenolici	437
Acizi cetonici (ceto-acizi) aromatici	437
Acizi aromatici bibazici și tribazici	456
Principii de izolare, identificare și determinare	456
Importanță fiziologică	456
Importanță practică	457
Cap. V. Lignine	458
Structură chimică generală	458
Proprietăți fizice	459
Proprietăți chimice	460
Constituția ligninelor native	462
Răspândire în regnul vegetal	469
Identificarea, izolarea și dozarea ligninelor	470
Rol fiziologic	471
Utilizări practice	471
ERGONI	
Cap. VI. Uree, tiouree, ureide, pirimidine, purine și pterine	474
Ureide, pirimidine, purine	476
Proprietăți fizice și chimice generale ale ureidelor ciclice, pirimidinelor și purinelor	477
Ureide ciclice, pirimidine și purine întâlnite în regnul vegetal	478
Principii de izolare și identificare	491
Importanță fiziologică	492
Utilizări practice	492
Cap. VII. Nucleozizi, nucleotide, acizi nucleici și substanțe înrudite	493
Nucleozizi	493
Proprietăți fizice și chimice generale	494
Ribo-nucleozizi sau ribozizi	494
Desoxiribo-nucleozizi (desoxi-ribozizi)	498
Nucleotide (mononucleotide)	502
Proprietăți fizice și chimice generale	503
Ribo-nucleotide	503
Acizi nucleici	509
Proprietăți fizice și chimice generale	509
Compoziție și structură	510
Răspândire în regnul vegetal	517
Principii de izolare, identificare și dozare	518
Importanță fiziologică	519
Cap. VIII. Porfirine și alți pigmenți pirolici	520
Proprietăți fizice generale	521
Proprietăți chimice generale	521
Metalo-porfirine și porfirine din regnul vegetal	522
Metalo-porfirine	522
Porfirine cu magneziu	522
Porfirine cu fier, Hemuri, Hemine	538

	Pag.
Porfirine fără metal din regnul vegetal	543
Alți pigmenți pirollici	544
Principii de izolare și determinare	546
Rol fiziologic	547
Utilizări practice	547
Cap. IX. Carotinoide	548
Carotinoide cu 40 de atomi de carbon	549
Hidrocarburi carotinoidice	549
Xantofile	557
Carotinoide carbonilate	559
Carotinoide cu grupări hidroxilice și carbonilice	561
Oxizi carotinoidici	562
Eteri metilici ai xantofilelor	564
Acizi carotinoidici	564
Carotinoide cu mai puțin de 40 de atomi de carbon	564
Aldehyde carotinoidice	565
Acizi carotinoidici	594
Rol fiziologic	594
Principii de izolare, identificare și dozare	594
Întrebuințări practice	595
Cap. X. Enzime (fermenți) și vitamine	596
Proprietățile generale și modul de acțiune a enzimelor	596
Nomenclatura	598
Clasificare	598
Proprietăți speciale	599
Considerații generale asupra structurii enzimelor	612
Enzime de origine vegetală cu structură cunoscută	616
Enzime de natură holoproteidică cu structură cunoscută	616
Enzime de natură heteroproteidică. Coenzime și vitamine cu structură cunoscută	620
Principii de izolare, purificare și determinare	706
Importanță fiziologică	707
Utilizări practice	707
Cap. XI. Substanțe de creștere (fitohormoni, auxine)	708
Principii de extragere, identificare și dozare	718
Rol fiziologic	718
Importanță practică	719
Index alfabetic de substanțe	721

COMPONENȚI ORGANICI PLASTICI ȘI ENERGETICI

Analiza chimică a organismelor vegetale arată existența unor deosebiri cantitative importante între diferitele familii de compuși organici. În cantitate mare se găsesc în plante compuși care servesc drept material plastic la construcția și menținerea formei organismului vegetal și alții care constituie — în urma transformărilor la care sînt supuși — principala sursă de energie necesară organismului vegetal. Sînt considerate ca aparținînd acestor grupe de componenți, numiți componenți plastici și energetici, următoarele familii de substanțe: glucidele, protidele, lipidele, acizii organici și ligninele. Pot îndeplini însă funcția de componenți plastici sau energetici și unii din compușii organici secundari.

În formulele de structură ale substanțelor organice s-au folosit următoarele semne:



Capitolul I

GLUCIDE

(hidrați de carbon,
zaharuri)

Glucidele constituie o mare familie de substanțe naturale, universal răspândite în regnul vegetal și animal. Cu excepția unor derivați azotați, glucidele sînt substanțe ternare, formate din C, H și O.

În locul denumirii mai noi de glucide se folosesc și denumirile de hidrați de carbon sau zaharuri. S-a dat acestor substanțe denumirea de hidrați de carbon (C. Schmidt, 1844), din cauză că unii din cei mai importanți și mai de mult cunoscuți reprezentanți, cum sînt glucoza, $C_6H_{12}O_6$, și zaharoza, $C_{12}H_{22}O_{11}$, corespund formulei generale $C_xH_{2x}O_x$ sau $C_x(H_2O)_x$, în care atomilor de carbon din moleculă le revine un anumit număr de molecule de apă (numit impropriu „hidrat”). S-au găsit însă mai tîrziu substanțe din această clasă, cum sînt de exemplu metil-pentozele, $C_6H_{12}O_5$, a căror formulă brută nu corespunde unui „hidrat” de carbon. Pe de altă parte nici denumirea de glucide sau zaharuri (glikis = dulce, sakkharon = = substanță dulce) nu este mai proprie, deoarece numeroase substanțe din această familie nu au gust dulce și se cunosc combinații organice dulci ce aparțin altor grupe de substanțe. Totuși în biochimia modernă se utilizează azi mai mult denumirea de glucide.

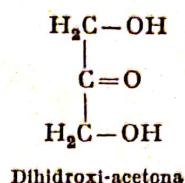
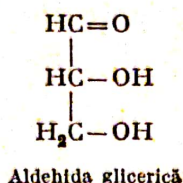
Glucidele participă în proporție de peste 50% din materia uscată la construcția majorității organismelor vegetale superioare, ocupînd din punct de vedere cantitativ locul de frunte printre substanțele organice din lumea vegetală. Importanța lor fiziologic vegetală este de asemenea deosebit de mare. În comparație cu organismele vegetale, cantitatea glucidelor din organismele animale este mică, totuși pentru om și animale importanța lor fiziologică este foarte mare.

Numeroase glucide au importanță practică considerabilă.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ GENERALĂ

Glucidele simple, de la care derivă glucidele superioare, sînt polihidroxi-aldehyde sau polihidroxi-cetone. Conform acestei încadrări convenționale, cele mai simple glucide sînt aldehida glicerică, ca reprezentant al

polihidroxi-aldehidelor și dihidroxi-acetona, ca reprezentant al polihidroxi-cetonelor



În natură sînt foarte răspîndite glucide simple cu un număr mai mare, îndeosebi 5 și 6 atomi de carbon. Glucidele superioare sînt formate dintr-un număr mai mic sau mai mare de resturi de glucide simple. În mod convențional se folosește în nomenclatura glucidelor sufixul -oză, atît la denumirea diferitelor grupe de glucide, cît și a diferiților indivizi chimici, cu excepția aceloră din grupa poliglucidelor.

Glucidele care se caracterizează prin prezența unei grupări aldehidice în moleculă se numesc aldaze, iar cele care conțin o grupare cetonică poartă numele general de cetoze.

Datorită prezenței grupărilor carbonilice și hidroxilice în moleculă, glucidele prezintă reacțiile chimice caracteristice acestor grupări funcționale.

CLASIFICARE GENERALĂ

După structura lor chimică, glucidele se pot grupa în :

- | | |
|----------------------------------|-------------|
| I. Monoglucide (monozaharide) | sau oze |
| II. Oligoglucide (oligozaharide) | } sau ozide |
| III. Poliglucide (polizaharide) | |

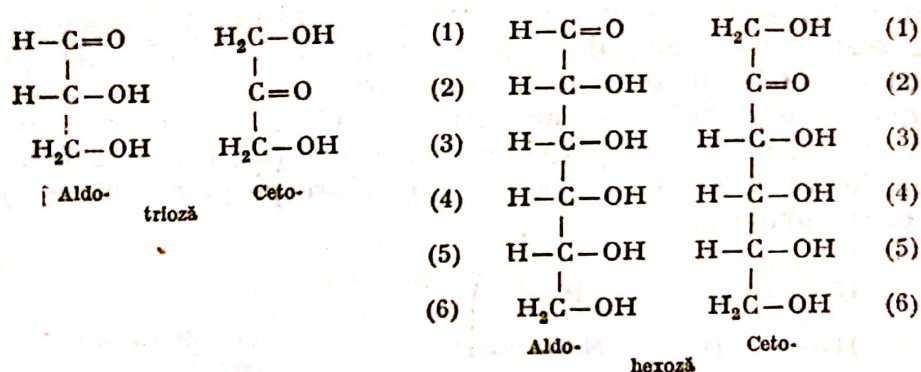
Monoglucidele sau ozele sînt substanțe de tipul aldehidei glicerice și a dihidroxi-acetonei, care nu pot fi scindate prin hidroliză în alte glucide mai simple. Două sau mai multe monoglucide se pot lega între ele prin legături de tip eteric, care iau naștere în urma eliminării unei molecule de apă între două molecule de monoglucide identice sau diferite. Glucidele formate astfel din 2—7 resturi de monoglucide constituie grupa oligoglucidelor (ozidelor). În mod analog se formează prin eliminare de apă între un număr mare de molecule de monoglucide, poliglucide. Majoritatea poliglucidelor naturale sînt substanțe macromoleculare.

Ozele sînt deci glucide simple din care se formează prin eliminare de apă ozidele. Supuse hidrolizei ozidele dau naștere la oze.

Diferitele glucide poartă denumiri speciale. Pentru cetoze epimere (p. 19) cu aldaze se folosește în multe cazuri sufixul -uloză, ca de exemplu D-ribuloză, pentru cetoza epimeră cu D-riboza.

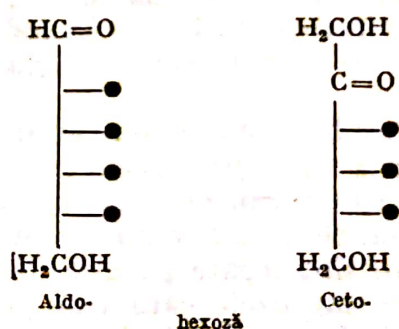
MONOGLUCIDE (MONOZAHARIDE) SAU OZE

Monoglucidele sînt polihidroxialdehide, numite aldoze, sau polihidroxiketone, numite cetoze, cu catenă liniară, rareori ramificată, formată din 3—10 atomi de carbon. Monoglucidele se pot grupa după numărul de atomi de carbon sau de oxigen din moleculă. După numărul atomilor de oxigen aldozele și cetozele se grupează în trioze, tetroze, pentoze, hexoze, heptoze, octoze, nonoze și decoze. De exemplu



Atomii de carbon din catena ozelor se numerează începînd cu atomul de carbon al grupării aldehydice, respectiv cu atomul de carbon învecinat grupării cetonice, după cum este indicat în formula de mai sus a unei aldo- respectiv cetohechoze.

Simplificat hexozele se pot reprezenta precum urmează



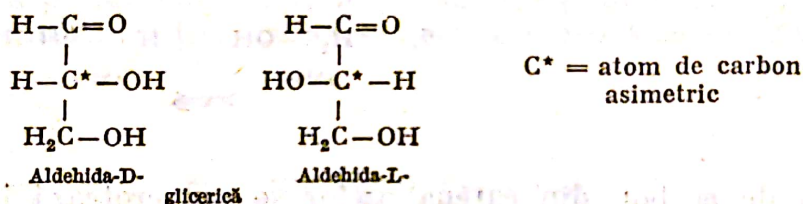
Monoglucide cu 3—10 atomi de oxigen în moleculă se pot obține prin sinteză. În regnul vegetal și animal dintre monozaharide se întîlnesc mai frecvent pentoze și hexoze, cît și oligo- și poliglucide formate din resturi de pentoze și hexoze. Mai rar apar în natură oze cu un număr mai mic decît 5 atomi de oxigen sau mai mare decît 6 atomi de oxigen în moleculă.

CONFIGURAȚIA SPAȚIALĂ, IZOMERIA ȘI REPREZENTAREA OZELOR

CONFIGURAȚIA

Toate ozele, cu excepția dihidroxiacetonei, dispun în moleculă de atomi de carbon asimetrici. Este cunoscut din chimia organică că substanțele cu atomi de carbon asimetrici există sub forme stereoizomere, datorită așezării diferite în spațiu a substituenților legați de atomul de carbon asimetric. Numărul formelor stereoizomere crește cu numărul atomilor de carbon asimetrici din moleculă și anume stereoizomerii posibili sînt în număr de 2^n , unde n reprezintă numărul de atomi de carbon asimetrici. Dintre acești izomeri cîte doi sînt enantiomorfi, adică una din forme reprezintă imaginea în oglindă a celeilalte.

Aldehida glicerică, cea mai simplă aldooză, dispune de un singur atom de carbon asimetric și există în consecință în $2^1 = 2$ forme enantiomorfe, ale căror molecule spațiale proiectate pe planul hîrtiei se reprezintă precum urmează



În scrierea modernă aldehida glicerică ce prezintă în formula de proiecție pe hîrtie gruparea hidroxilică de la C^* așezată la dreapta, se notează cu D (dextro), iar forma enantiomorfă cu L (levo). În scrierea mai veche cele două forme se notau cu d și l.

Ca toate substanțele cu carbon asimetric, aldehida glicerică prezintă fenomenul de activitate optică. D-Aldehida glicerică este dextro-giră, ceea ce se notează cu (+). L-Aldehida glicerică este levogiră și se notează cu (-).

Toate ozele cu mai mulți atomi de carbon în moleculă decît aldehida glicerică pot fi considerate ca derivînd de la aceasta, prin atașarea la atomul de carbon 1 a încă unui sau mai multor atomi de carbon. În baza unei propuneri făcută pentru prima dată de M. A. Rosanov (1906) se consideră toate ozele care sînt legate genetic de D-aldehida glicerică, ca făcînd parte din seria D, iar ozele care sînt genetic legate de L-aldehida glicerică, ca aparținînd seriei L. Prin legătura genetică a ozelor cu D-aldehida glicerică se înțelege mai exact că în formulele lor spațiale proiectate pe planul hîrtiei, gruparea $-\text{OH}$ de la atomul de carbon secundar cel mai îndepărtat de gruparea carbonilică se găsește așezat la dreapta, ca și la D-aldehida glicerică. În mod corespunzător la ozele din seria L, această grupare $-\text{OH}$ este așezată la stînga.

Deoarece activitatea optică a unei oze este determinată de fapt de asimetria moleculei și nu de poziția grupării $-\text{OH}$ care determină apar-

tenența la seria D sau L, caracterul dextrogir sau levogir nu trebuie să coincidă cu apartenența la seria D sau L. De exemplu fructoza naturală (cetohezoză) aparține seriei D, dar este levogiră, ea se notează deci D(—)-fructoză.

Valoarea unghiului cu care ozele deviază planul luminii polarizate spre dreapta sau spre stînga este diferită și constituie o caracteristică a diferitelor oze (v. proprietățile fizice).

În cazul aldotetrozelor cu doi carboni asimetrici în moleculă numărul stereoizomerilor posibili este conform celor arătate mai sus $2^2 = 4$, în cazul aldopentozelor $2^3 = 8$, al aldohexozelor $2^4 = 16$ etc. Dintre aceste forme izomere tot cîte două sînt enantiomorfe.

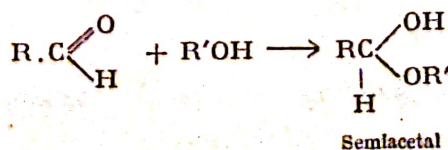
Deoarece cetozele dispun, în comparație cu aldozele avînd același număr de atomi de oxigen în moleculă, de un carbon asimetric mai puțin, cetotetrozele există în $2^1 = 2$, cetopentozele în $2^2 = 4$ și cetohezozele în $2^3 = 8$ forme stereoizomere.

În schemele 1 și 2 sînt prezentate aldozele (tetroze, pentoze și hexoze) care aparțin seriilor D și L, cu numele respectiv, iar în schema 3 cetozele din seriile D și L. Numai unele din aceste oze apar în natură.

Aldozele care se deosebesc între ele prin poziția grupării hidroxilice de la atomul de carbon învecinat grupării aldehydice (C_2), se numesc forme epimere, de exemplu D-riboza și D-arabinoza sau D-glucoza și D-manoza (v. schema 1).

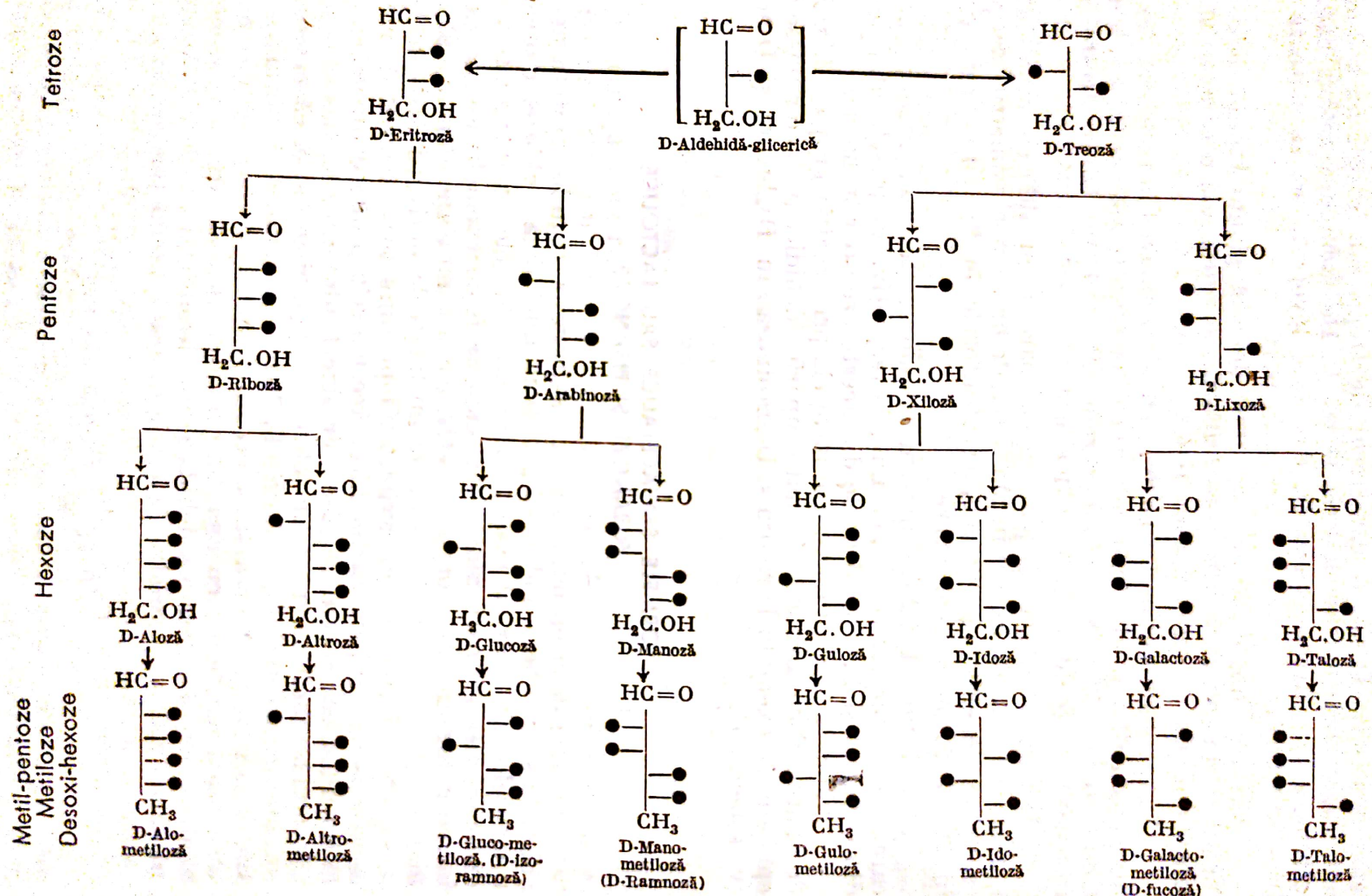
FORMELE SEMIACETALICE SAU LACTOLICE. FURANOZE ȘI PIRANOZE

O serie de proprietăți chimice și fizice pe care le prezintă monoglucidele în stare liberă, indică că grupările aldehydică a aldozelor și cetonică a cetozele sunt parțial mascate. De fapt aldozele nu dau toate reacțiile caracteristice grupării aldehydice, cum ar fi de exemplu reacția de colorare a fucsinei decolorate cu SO_2 , ele prezintă apoi fenomenul descris mai jos al mutarotației, ce nu se întâlnește la derivații carbonilați obișnuiți, iar spectrele în ultraviolet nu prezintă toate benzile de absorbție caracteristice grupării carbonilice. Acestea, cît și alte comportări, au dus la concluzia că ozele nu se găsesc de obicei sub forma aciclică sau deschisă, așa cum au fost prezentate în schemele 1—3, ci sub o formă heterociclică, numită semiacetalică (A. A. Kolli, 1870). Denumirea de formă semiacetalică sau lactolică vrea să indice că gruparea carbonilică din molecula unei oze a reacționat cu una din grupările alcoolice din aceeași moleculă, analog reacției dintre o aldehydă și un alcool, cunoscută din chimia organică, ce duce la un produs de adăuție nestabil, numit semiacetal



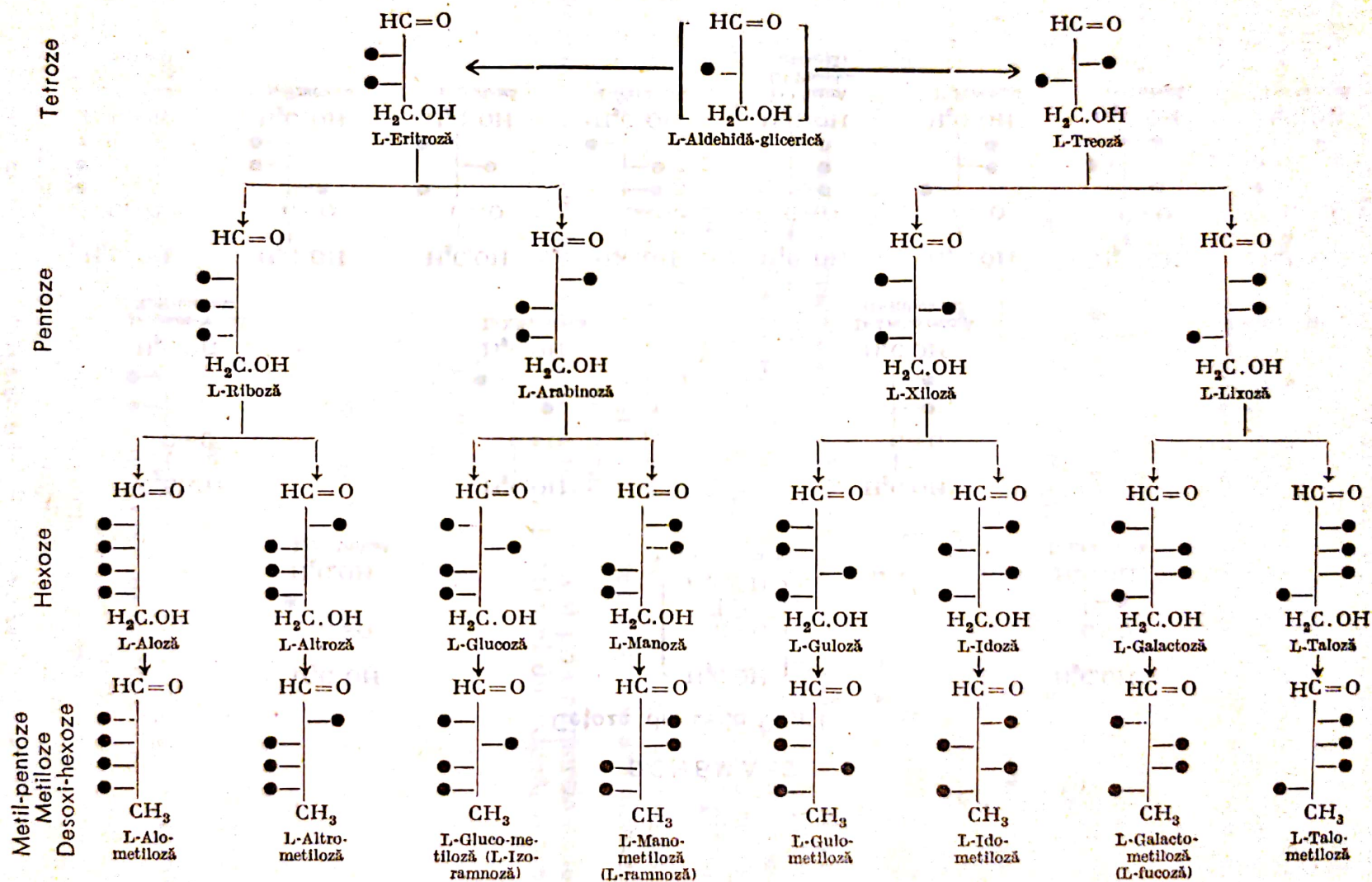
SCHEMA 1
Aldoze din seria D

20

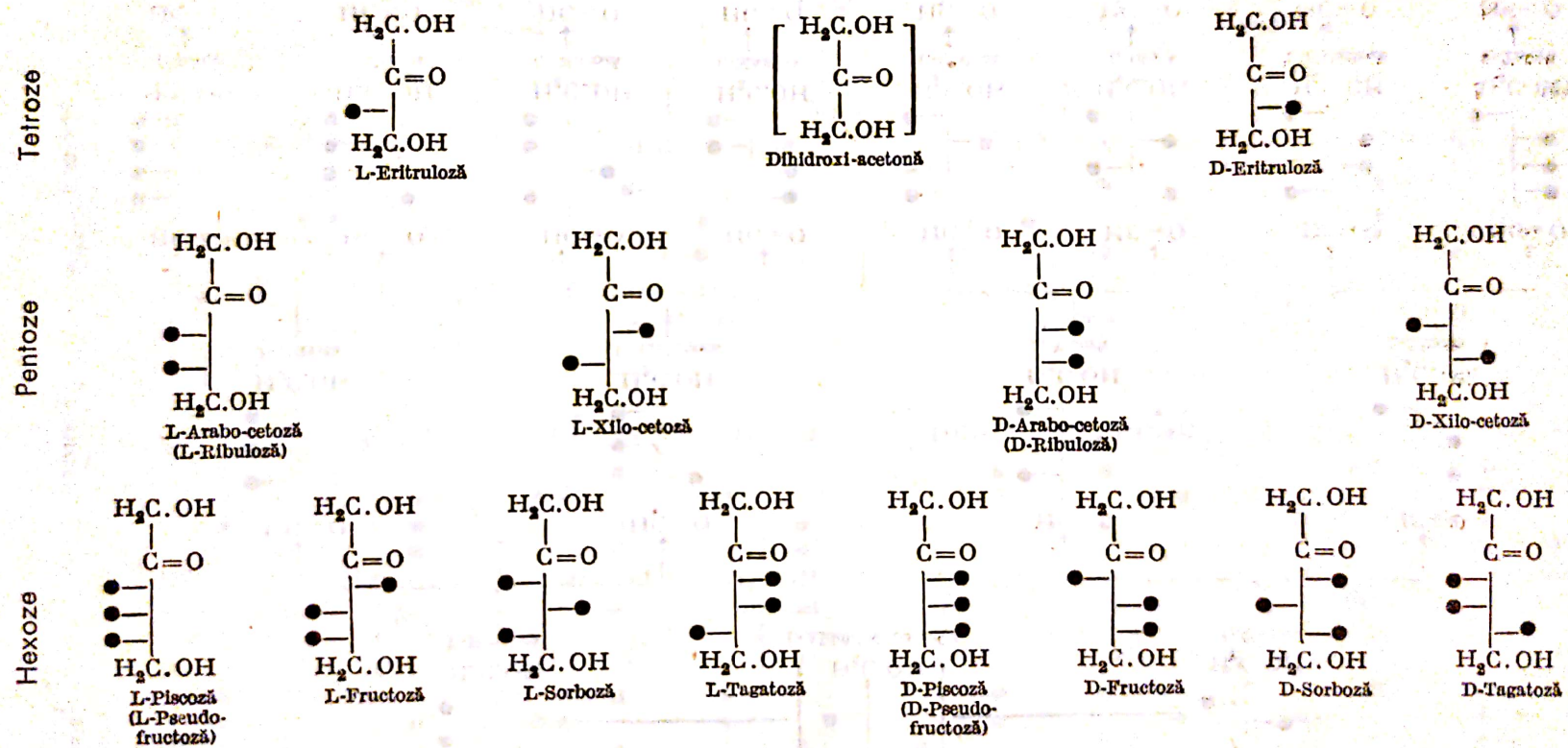


SCHEMA 2

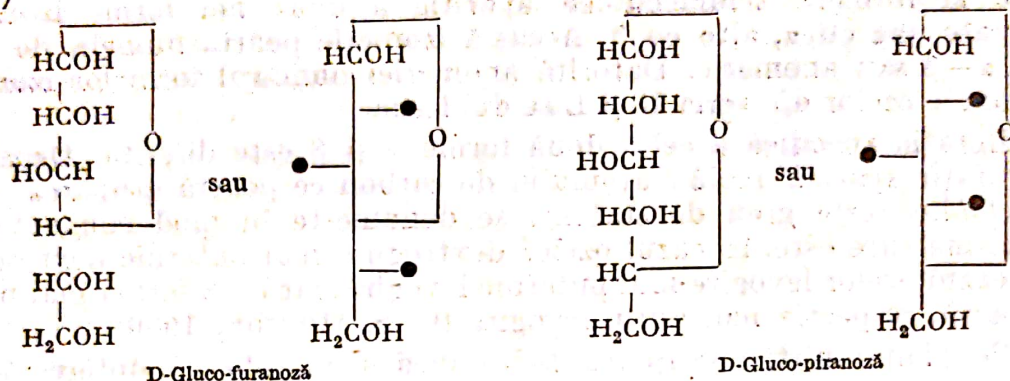
Aldoze din seria L



SCHEMA 3
Cetoză din seria D și L



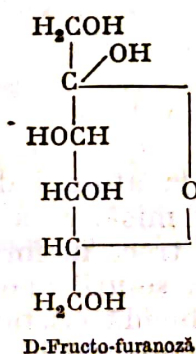
În cazul ozelor forma heterocică apare în urma reacției dintre gruparea carbonilică și una dintre grupările hidroxilice ce ocupă în moleculă o astfel de poziție, încât ciclizarea să ducă la formarea unui ciclu stabil din 5 sau 6 atomi. În cazul unei aldohexoze, cum este D-glucoza, cea mai răspândită oză din regnul vegetal, formele semiacetalice, heterociclice, cu 5 și 6 atomi se prezintă precum urmează (B. Tollens, 1883; E. Fischer, 1912)



Deoarece formele semiacetalice cu heterociclu format din 4 atomi de carbon și 1 atom de oxigen pot fi considerate ca derivând de la substanța organică heterocică numită furan, ele se numesc furanoze (forme furanozice), iar cele cu heterociclu format din 5 atomi de carbon și un atom de oxigen, ce derivă de la substanța heterocică numită piran, poartă denumirea de piranoze (forme piranozice).

În mod analog există sub formă semiacetalică și cetozele. De exemplu D-fructoza, un reprezentant important al cetohehexozelor, apare deseori în natură sub formă de D-fructo-furanoză.

Formele semiacetalice ale ozelor se pot indica și prin numerele ce le poartă atomii de carbon legați în heterociclu de atomul de oxigen, scrise



în paranteze unghiulare, de exemplu D-glucoză <1,4>, în loc de D-gluco-furanoză sau D-fructoză <2,5>, în loc de D-fructo-furanoză etc.

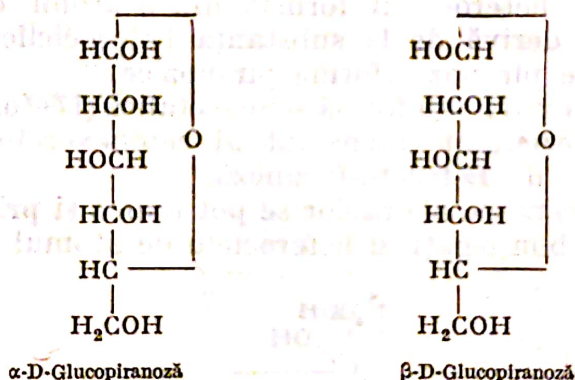
Spre deosebire de formele ciclice ale ozelor, cele deschise (aciclice) se notează cu prefixul al, în cazul aldohozelor, de exemplu al-D-glucoză și cu prefixul ke în cazul cetozele, de exemplu ke-D-fructoză (M. L. Wolfrom, 1929/30). Uneori se folosește și pentru cetozele aciclice prefixul al.

IZOMERIA α - β (ANOMERIA). MUTAROTAȚIA

O privire aruncată asupra formulelor semiacetalice ale ozelor arată că atomul de carbon carbonilic în formele deschise a devenit în urma ciclizării atom de carbon asimetric. Drept urmare gruparea hidroxilică de pe acest atom de carbon poate ocupa în spațiu două poziții diferite, determinând la formele semiacetalice apariția a două noi forme izomere, însemnate una cu α , alta cu β . Această izomerie poartă numele de izomerie α - β sau anomerie. Datorită anomeriei numărul formelor izomere posibile ale ozelor din seria D și L se dublează.

rotația specifică a celor două forme α și β este diferită. Deoarece configurația spațială reală a atomului de carbon ce poartă gruparea —OH semiacetalică este greu de stabilit, se denumește în mod convențional cu α forma care este, în cazul ozelor dextrogire, mai puternic dextrogiră, iar în cazul ozelor levogire mai puternic levogiră, iar cu β forma mai puțin dextrogiră, respectiv mai puțin levogiră (C. S. Hudson, 1906).

Pe planul hîrtiei gruparea hidroxilică semiacetalică, interesată în izomeria α - β , se scrie în cazul formei α la dreapta, iar în cazul formei β la stînga atomului de carbon pe care este grefată. De exemplu în cazul D-glucizei



Stabilitatea configurației la atomul de carbon ce poartă gruparea —OH semiacetalică este relativ mică, ceea ce se manifestă prin ușurința cu care forma α (liberă), poate trece în forma β și invers. De fapt cele două forme există, îndeosebi în soluții apoase, într-o stare de echilibru. Dacă se solvă în apă o monoglucidă cristalizată de forma α sau β și se urmărește valoarea rotației, se constată că aceasta se modifică treptat și ajunge după un anumit timp la o valoare constantă, datorită stabilirii unui echilibru între formele α și β . Fenomenul poartă numele de mutarotație.

De exemplu în cazul D-glucizei valoarea rotației specifice (v. mai jos proprietățile fizice ale ozelor) este pentru o soluție proaspăt preparată de α -D-glucoză, $[\alpha]_D^{20} = +112,2^\circ$ și pentru o soluție de β -D-glucoză,

$[\alpha]_D^{20} = +17,5^\circ$. Dacă se păstrează cele două soluții timp de 24 de ore la temperatura camerei, se ajunge în ambele cazuri, în urma stabilirii stării de echilibru, la valoarea constantă de $+52,5^\circ$.

Starea de echilibru între formele α și β se atinge repede în mediu slab alcalin. Ionii de H^+ și temperaturi mai ridicate grăbesc într-o măsură mai mică atingerea stării de echilibru.

Cercetări mai exacte au arătat că trecerea de la forma α spre β sau invers, se face probabil trecând prin faza intermediară a formei deschise, cu toate că prezența grupării carbonilice nu poate fi pusă de cele mai multe ori în evidență nici prin determinările maximelor de absorbție în ultraviolet, nici cu ajutorul spectrelor Raman (L. Kwiecinski și L. Marchlewski, 1927; A. Wiemann, 1936). Totuși în soluție acidă există probabil în sistemul în echilibru și cantități mici (0,2—0,3 %) din forma deschisă. Pentru aceasta pledează izolarea în mediu acid a unor derivați, ca de exemplu mercaptali, fenilhidrazone etc. ai al-ozelor.

În cazul cetozei, îndeosebi al D-fructozei, par să existe în soluție acidă cantități mai mari din forma deschisă (L. Kwiecinski și L. Marchlewski, 1929). Se vorbește în acest caz de o al-ciclo-tautomerie. Existența acestei tautomerii explică ușurința cu care se obțin esteri ai ke-D-fructozei (P. Brigl și colab., 1933; E. Pacsu și colab., 1932/33). La unele hexoze, ca de exemplu la D-galactoză, pare să existe printre formele ce se găsesc în echilibru în soluție și forma ciclo-furanozică (C. N. Riiber și colab., 1929).

Formele ciclice cele mai stabile sînt acelea în care grupările hidroxilice au cea mai simetrică așezare spațială față de atomul de oxigen al ciclului. Așezarea asimetrică a grupărilor hidroxilice mărește tendința formelor ciclice de a trece în forme aciclice (B. N. Stepanenko, 1938).

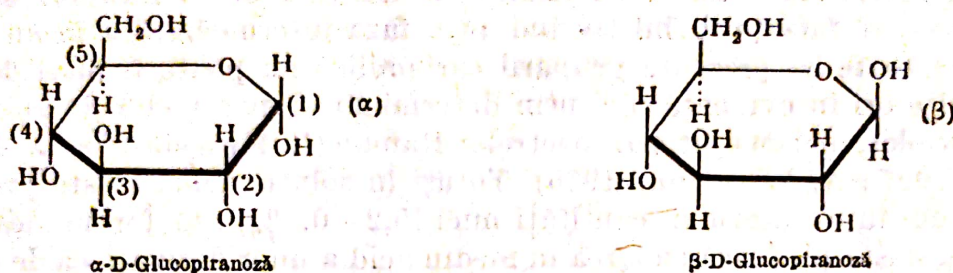
La stabilirea configurației α sau β servesc metode fizico-chimice, ca de exemplu determinarea conductibilității unei soluții de acid boric în prezența glucidei (I. Boeseken, 1913), determinări de refracții moleculare (C. N. Riiber, 1953) și prin determinarea spectrelor în IR (H. A. Barker și colab., 1954; M. Takahashi, 1955).

Prin sinteză s-au obținut analogi ai formelor semiacetalice în care atomul de oxigen din heterociclu este înlocuit cu sulf (v. p. 59).

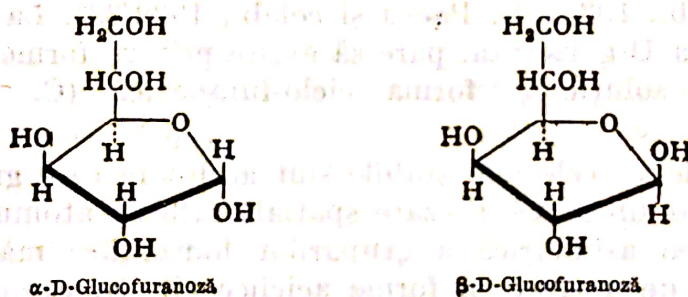
REPREZENTAREA PERSPECTIVICĂ A FURANOZELOR ȘI PIRANOZELOR

Pentru a reda mai adecvat structura spațială a furanozelor și piranozelor decît este posibil prin formulele în proiecție arătate mai sus, I. Boeseken (1913) și mai tîrziu W. N. Haworth (1929) au propus reprezentarea perspectivică a formulelor semiacetalice. Pentru a da imaginea heteroci-

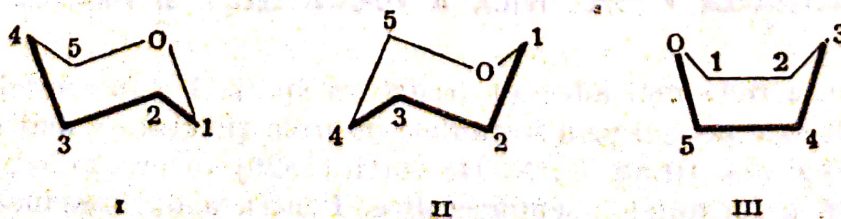
clurilor așezate perpendicular pe suprafața hîrtiei, se scriu după Haworth cu linii groase legăturile dintre atomii ce se găsesc așezați în față, adică mai aproape de privitor și cu linii subțiri legăturile așezate înăpoi, adică mai departe de privitor. De exemplu α -D-glucopiranoza și β -D-glucopiranoza se scriu precum urmează



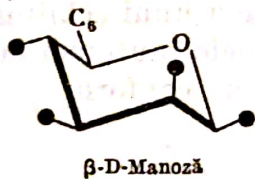
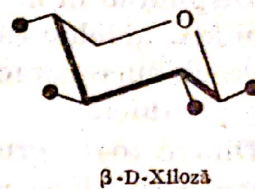
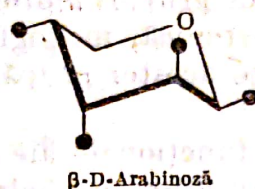
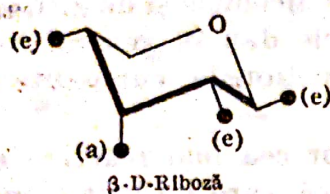
și în mod analog α -D-glucofuranoza și β -D-glucofuranoza



Precum se vede din aceste exemple, formulele perspective oglindesc de fapt mai bine configurația spațială a moleculei. Totuși nici ele nu redau fidel configurația spațială, întrucît heterociclurile, în special cel piranozic nu este plan, ci are foarte probabil forma zisă scaun, I sau II (R. E. Reeves, 1949, 1958) și mai puțin probabil una din formele zise baie, ca de exemplu III



Numeroase date experimentale confirmă existența formei I. În consecință formulele β ale unor pentoze și hexoze sub forma lor piranozică sînt redată după Reeves precum urmează



Precum se vede grupările hidroxilice pot ocupa poziții ecuatoriale (e) sau axiale (a).

În cele ce urmează vor fi utilizate după împrejurări formulele deschise sau ciclice, în proiecție sau perspective. Reacțiile chimice pe care le dau ozele se reprezintă în general mai bine folosind formulele deschise, derivații ozelor se redau mai corespunzător prin formulele ciclice în proiecție, iar structura oligoglucidelor și a poliglucidelor se ilustrează cel mai potrivit prin formulele perspective.

PROPRIETĂȚI FIZICE ALE OZELOR

Monoglucidele sînt substanțe solide, incolore și inodore, care cristalizează bine din soluții lipsite de impurități.

Majoritatea ozelor au gust dulce. Intensitatea gustului dulce sporește în general cu numărul grupărilor —OH din moleculă. Cea mai dulce dintre hexoze este D-fructoza, urmată de D-glucoză și D-galactoză cu aproximativ $1/2$ respectiv $1/4$ din gustul dulce al D-fructozei. Există și unele monoglucide insipide sau chiar cu gust slab amarui.

Ozele sînt ușor solubile în apă și greu solubile sau practic insolubile în majoritatea solvenților organici, cu excepția dioxanului și piridinei. Solubilitatea în solvenți organici (metanol și etanol) scade cu creșterea numărului atomilor de carbon în moleculă.

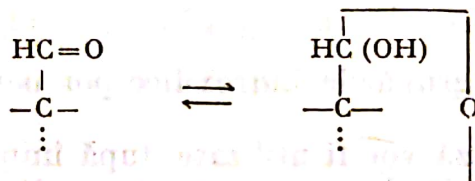
În tabela 1 este dată rotația specifică pentru diferitele oze. Valoarea rotației specifice se modifică cu temperatura, cu lungimea de undă, cu natura solventului folosit și foarte puțin cu concentrația, îndeosebi în cazul soluțiilor diluate.

Monoglucidele prezintă în soluție fenomenul de mutarotație, descris mai sus.

PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE OZELOR

Disponînd în moleculă de grupări hidroxilice alcoolice și de gruparea carbonilică, aldehydică sau cetonică, monoglucidele dau în general toate reacțiile chimice caracteristice acestor grupări funcționale, cunoscute din chimia organică.

Dintre toate grupările funcționale ale ozelor cea mai reactivă este gruparea carbonilică respectiv gruparea hidroxilică, care i-a luat locul în formele semiacetalice. Din comportarea chimică a ozelor trebuie dedusă existența în mediul de reacție a unui echilibru între forma deschisă și cea semiacetalică, în sensul al-ciclo-tautomeriei amintite mai sus (p. 25), de exemplu în cazul aldozelor, conform



Datorită acestui echilibru gruparea alcoolică semiacetalică prezintă o reactivitate mărită față de celelalte grupări hidroxilice din moleculă. Pentru a evidenția însușirile chimice speciale ale grupării hidroxilice semiacetalice se obișnuiește scrierea ei în paranteze.

Tot datorită echilibrului între forma carbonilică și cea semiacetalică monoglucidele se deosebesc în anumite comportări de aldehydele și cetonele propriu-zise, ele trebuind să fie considerate ca pseudoaldehyde respectiv pseudocetone.

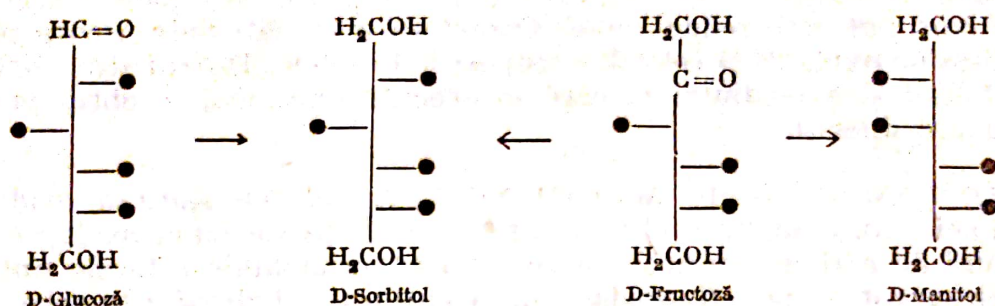
În cele ce urmează vor fi considerate în primul rînd comportările chimice ale ozelor ce interesează din punct de vedere biochimic.

PRODUȘI DE TRANSFORMARE AI OZELOR

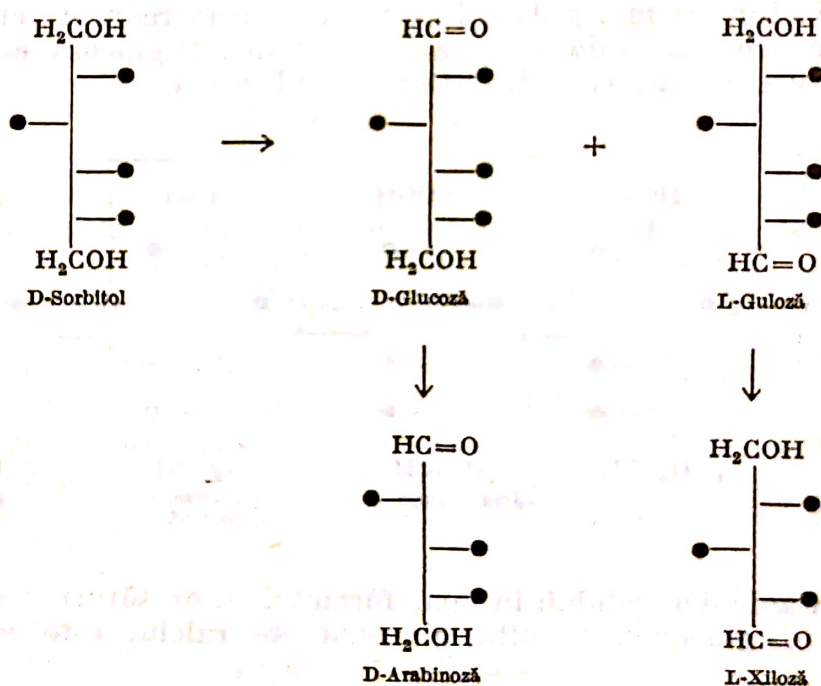
PRODUȘI DE REDUCERE

Prezența grupărilor aldehydice respectiv cetonice în molecula ozelor, sub forma echilibrului arătat mai sus, permite transformarea ozelor prin reducere în polialcooli (polioli). Executînd reducerea cu hidrogen în prezență de catalizatori, cu amalgam de Na, pe cale electrolitică etc., se obțin din trioze trioli, din tetroze tetrolți, din pentoze pentoli etc.

Spre exemplu din D-glucoză se obține prin reducere D-sorbitol, iar din D-fructoză un amestec de D-sorbitol și D-manitol



Dacă D-sorbitolul este iradiat în soluție apoasă conținând oxigen cu radiații $\gamma^{60}\text{Co}$ are loc mai întâi oxidarea grupărilor hidroxilice marginale cu formare de D-glucoză și L-guloză, care sînt degradate în continuare în D-arabinoză și L-xiloză (G. O. Phillips și W. J. Criddle, 1961), conform următoarei scheme de reacție



Polioli aciclici, D-sorbitol, D-manitol etc., cît și polioli ciclici, se întîlnesc frecvent în regnul vegetal; ei sînt tratați în volumul II.

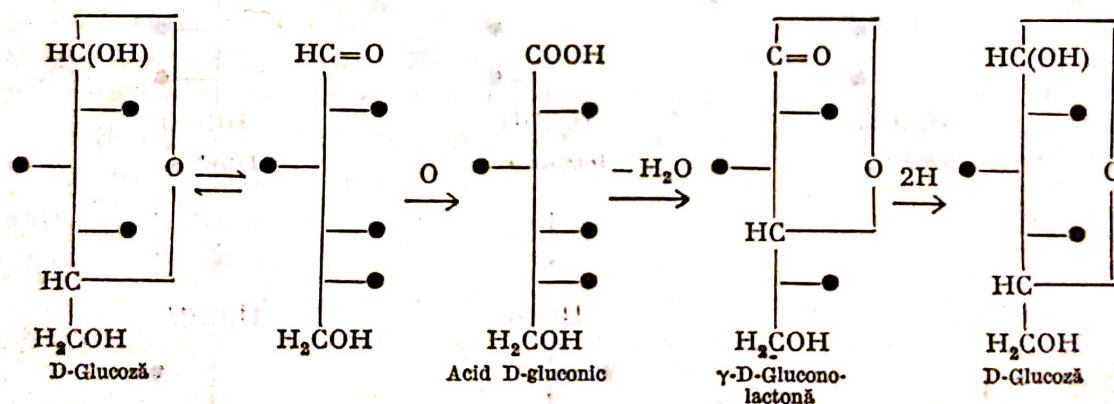
Prin hidrogenoliza catalitică a ozelor în prezență de nichel se obține un amestec de glicerol și glicoli (S. V. Cepigo, A. A. Balandin și colab., 1957).

PRODUȘI DE OXIDARE

Grupările carbonilice, respectiv grupările hidroxilice semiacetalice ale ozelor sînt puternic reducătoare. Caractere mai slab reducătoare manifestă față de oxidanți și celelalte grupări hidroxilice. După natura oxidantului folosit și a mediului în care se execută oxidarea, se obțin produși de oxidare diferiți.

OXIDĂRI ÎN MEDIU ACID SAU NEUTRU. Aldozele sînt ușor oxidate în mediu acid sau neutru, fiind transformate în hidroxiacizi cu același număr de atomi de carbon. În aceleași condiții experimentale cetozele sînt mai rezistente, totuși pot fi oxidate de asemenea în hidroxi-ceto-acizi, fără ruperea catenei. În condiții de oxidare energetică cetozele dau naștere unui amestec de produși de oxidare apăruiți în urma ruperii catenei.

Produși de oxidare blîndă a aldozelor. Acizi aldonic. Sub acțiunea unor oxidanți blînzi ca Ag_2O , apă de clor, de brom, hipocloriți sau prin oxidări electrolitice, gruparea aldehydică a aldozelor este oxidată în grupare carboxilică. Se formează astfel hidroxiacizi, numiți acizi aldonic. Aceștia elimină ușor o moleculă de apă pentru a forma γ -lactone și mai greu δ -lactone, care prin reducere cu amalgam de sodiu regenerează aldoha. În aceste condiții D-glucoza este oxidată în acid D-gluconic care trece în γ -D-glucono-lactonă



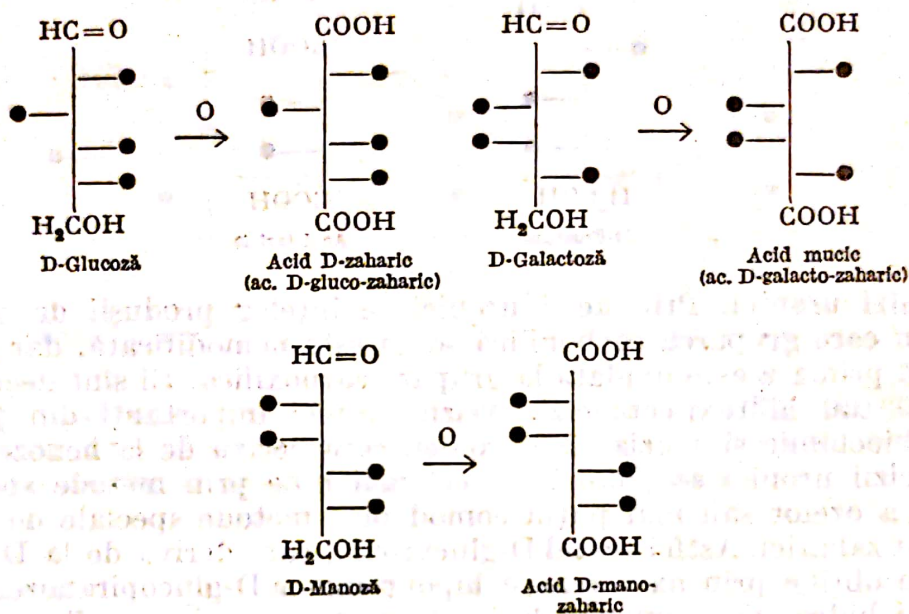
Acizii aldonic, solubili în apă, formează ușor săruri. Sarea de Ca a acidului D-gluconic, numită gluconat de calciu, este utilizată în medicină.

În afară de acizii aldonic care derivă de la aldo-hexoze, numiți acizi hexonici (acid D-gluconic, acid D-manonic etc.), se cunosc și acizi aldonic, care derivă de la aldo-pentoze, numiți acizi pentonici.

Produși de oxidare mai energetică a aldozelor și cetozele.

După condițiile de oxidare se obțin acizi zaharici sau acizi uronici.

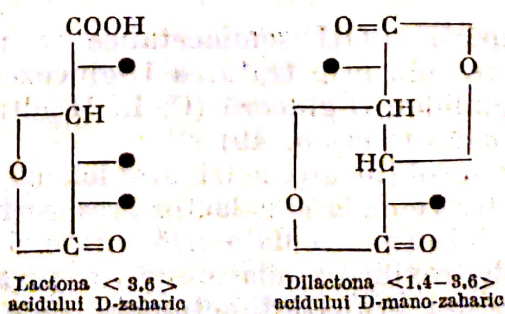
Acizi zaharici. Acționând asupra aldazelor cu un oxidant mai puternic, cum este acidul azotic, se obține nu numai oxidarea grupării aldehidice, ci și a grupării hidroxilice primare, cu formare de hidroxi-acizi bibazici, numiți acizi zaharici. Astfel D-glucoza este oxidată în acid D-gluco-zaharic, numit de obicei acid D-zaharic, D-galactoza în acid D-galacto-zaharic, numit acid mucic și D-manoza în acid D-mano-zaharic.



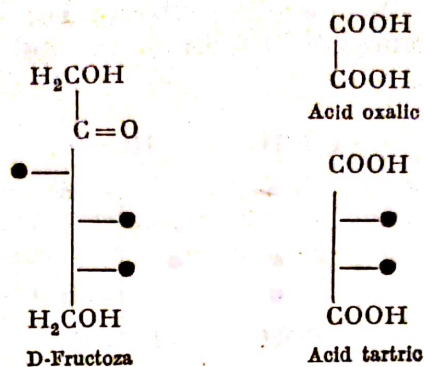
Acidul mucic este, spre deosebire de ceilalți acizi zaharici, greu solubil. Din cauza simetriei moleculare este optic inactiv.

Acizii D-gluconic și D-zaharic manifestă proprietăți complexante accentuate față de o serie de cationi bi-, tri- și tetravalenți (R. L. Pecsok și colab., 1955—1957; I. A. Fialkov și colab., 1957—1959; D. I. Riaboikov și colab., 1959/60; R. Ripan și H. Roth, 1962).

Unii dintre acizii zaharici elimină ușor una sau două molecule de apă pentru a forma mono- sau di- γ -lactone. Din acidul D-zaharic se formează în primul rând lactona <3,6>, iar din acidul D-mano-zaharic se formează dilactona <1,4—3,6>

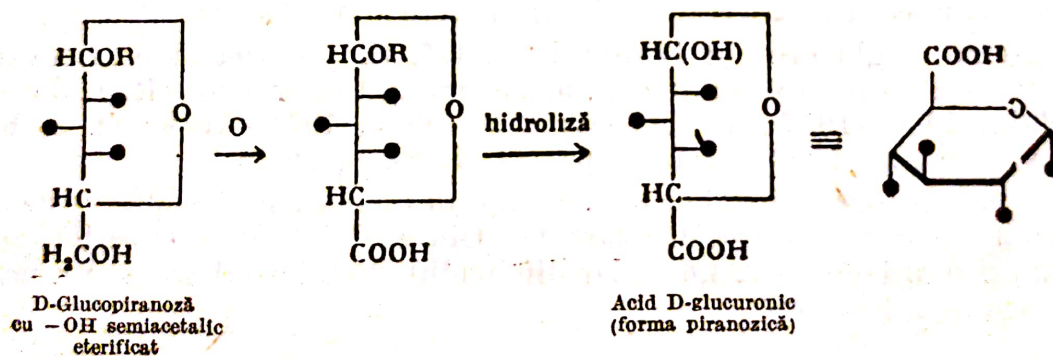


Oxidarea mai puternică a cetozelor duce la ruperea moleculei, cu formarea unui amestec de produși mai mult sau mai puțin bine definiți. D-fructoza poate fi oxidată în acid oxalic și acid tartric



Acizi uronici. Prin acizi uronici se înțeleg produși de oxidare a ozelor în care gruparea carbonilică se găsește nemodificată, dar gruparea alcoolică primară este oxidată la grupare carboxilică. Ei sînt deci hidroxi-aldoacizi sau hidroxi-cetoacizi. Acizii uronici importanți din punct de vedere biochimic sînt acizii hexuronici, care derivă de la hexoze.

Acizii uronici se pot obține cel mai bine prin metode speciale de oxidare a ozelor sau mai puțin comod prin metode speciale de reducere a acizilor zaharici. Astfel acidul D-glucuronic, care derivă de la D-glucoză, se poate obține prin oxidarea cu hipobromit a D-glucopiranozei, în care gruparea hidroxică semiacetalică este protejată prin eterificare, urmată de hidroliză (M. I. Bergmann și W. W. Wolff, 1923)



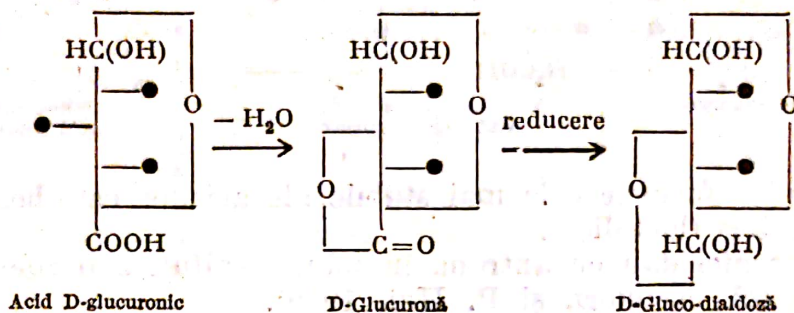
Protejarea grupării -OH semiacetalice se poate realiza și prin alte metode, ca de exemplu prin tratarea D-glucosei cu acetonă și transformare în 1,2-izopropiliden-D-glucoză (C. L. Mehlretter și colab., 1951) (v. reacțiile ozelor cu acetona, p. 49).

În mod analog se obțin alți acizi uronici, ca acizii D-galacturonic și D-manuronic care derivă de la D-galactoză respectiv D-manoză.

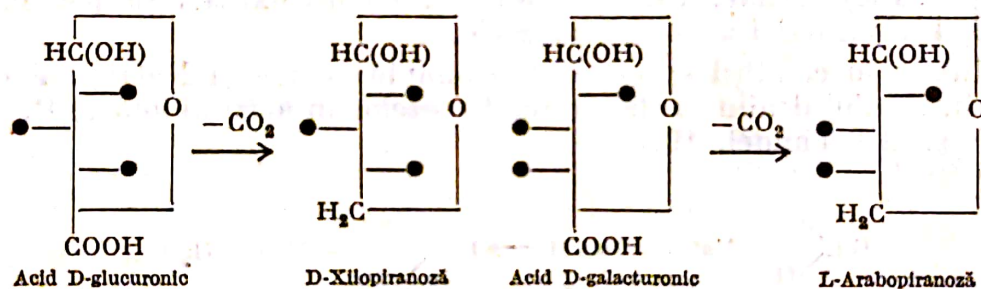
Datorită prezenței în molecula acizilor uronici a grupării aldehydice respectiv a grupării hidroxică semiacetalice, ei prezintă toate comportările caracteristice acestei grupări funcționale, cum sînt izomeria α - β ,

caracterul reducător și formarea de derivați corespunzători. Datorită grupării carboxilice din moleculă, acizii uronici formează săruri.

Unii acizi uronici pot pierde o moleculă de apă, ca și acizii aldonic, pentru a forma γ -lactone. Astfel acidul D-glucuronic se transformă în γ -lactona, numită D-glucuronă. Prin reducerea D-glucuronei s-a obținut D-gluco-dialdoza (D-gluco-hexodialdoza) în stare cristalină (F. G. Fischer și H. Schmidt, 1960)



Acizii hexuronici se pot decarboxila, ca de exemplu sub acțiunea unor bacterii, trecând în pentoze. Acidul D-glucuronic trece în D-xilopiranoză, iar acidul D-galacturonic în L-arabopiranoză



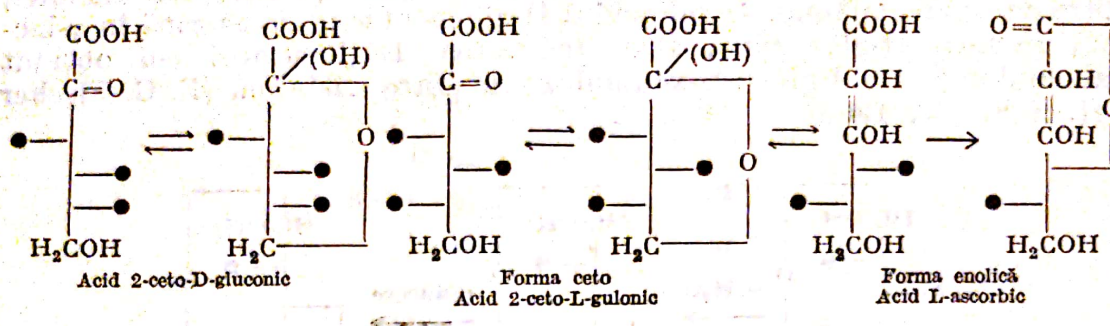
Decarboxilarea acizilor uronici se poate realiza și prin încălzire în mediu acid. În acest caz însă pentozele care se formează sînt transformate sub acțiunea acidului prezent în furfural (v. transformarea ozelor sub acțiunea acizilor, p. 36).

Unii acizi uronici pot fi interesați în transformarea unor oze din seria D în ozele corespunzătoare din seria L. Astfel acidul D-galacturonic poate constitui faza intermediară în transformarea D-galactozei în L-galactoză (E. Fischer, 1892, B. Tollens, 1908).

Unii acizi uronici, în primul rînd acizii D-glucuronic și D-galacturonic, sînt foarte răspîndiți în regnul vegetal, îndeosebi sub formă de poliglucide.

Se cunosc și substanțe analoge acizilor uronici care derivă de la cetoze, adică ceto-hidroxi-acizi. Cei mai cunoscuți sînt acizii ceto-hexonici, obținuți prin oxidarea 2-ceto-hexozelor sau a unor derivați ai acestora. În acest fel D-fructoza poate fi transformată în acid 2-ceto-D-gluconic.

Un alt acid din această serie este acidul 2-ceto-L-gulonic, de la care derivă acidul L-ascorbic sau vitamina C (v. capitolul enzime și vitamine).

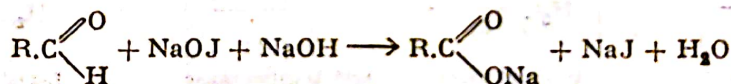


Se pare că formele cele mai stabile ale acizilor ceto-hexonici sînt cele semiacetalice (lactolice).

Acizii uronici dau cu antrona în soluție sulfurică o colorație roșie caracteristică (H. Neukorn și P. Hui, 1959).

OXIDĂRI ÎN MEDIU ALCALIN. Supuse oxidării în mediu alcalin ozele sînt transformate într-un amestec de produși de oxidare, în care predomină cei formați în urma ruperii oxidative a catenei. Se obține astfel un amestec de acizi hexonici, acizii tartronic, tartric, glicerici, glicolici, oxalici, formici, carbonici etc. Asemenea oxidări se pot realiza cu H_2O_2 sau cu oxizi ai metalelor grele.

Numai în condiții speciale, de exemplu cu iod și NaOH, se poate realiza în mediu alcalin oxidarea aldohexozelor în acizi aldonic (R. Willstätter și G. Schudel, 1918)



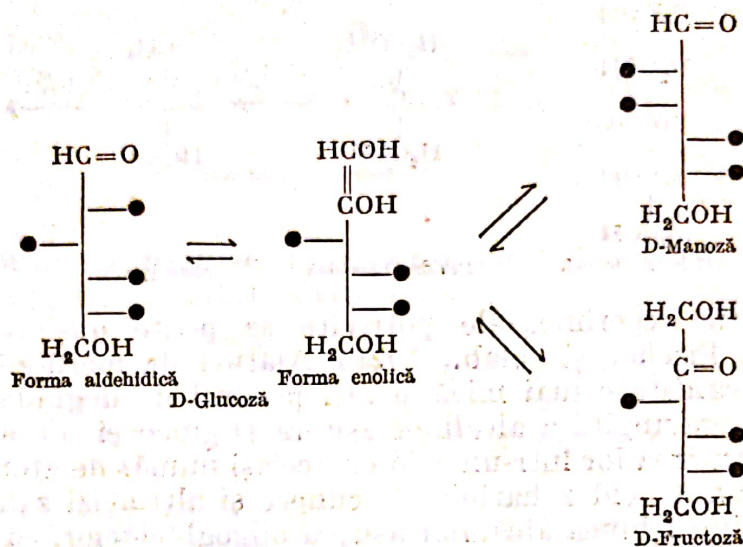
În aceste condiții cetozele nu sînt oxidate, reacția putînd servi la diferențierea aldozelor de cetoze.

Pentru recunoașterea și determinarea cantitativă a ozelor în baza puterii lor reducătoare se folosește reacția de oxidare în mediu alcalin cu oxid cupric, oxid de argint sau oxid de bismut (v. p. 122).

TRANSFORMĂRI SUB ACȚIUNEA ALCALIILOR

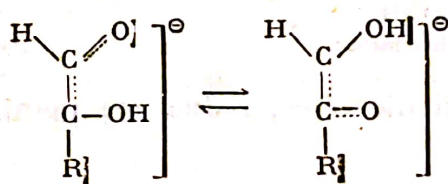
Supuse acțiunii alcaliilor diluate sau bazelor slabe, la temperatura camerei, ozele suferă un proces de izomerizare. Astfel D-glucoza se transformă în aceste condiții în D-manoză și D-fructoză. Mai exact cele trei oze se găsesc în soluție slab alcalină în echilibru, datorită unei modificări a configurației la C_2 care poartă numele de epimerizare. Transformarea epimeră a ozelor a fost descoperită de Lobry de Bruyn și W. A. van Eken-

stein (1895) și este cunoscută sub numele de transpoziție Lobry de Bruyn van Ekenstein. Se admite că în astfel de transformări epimere se formează ca etapă intermediară enoli la C_1 și C_2 (A. M. Kusin, 1936)



Epimerizarea se produce și sub acțiunea unor baze organice ca piridina și chinolina (S. Danilov și colab., 1930). Epimerizarea este influențată de concentrația bazelor, dar depinde în cazul hidroxi-zilor și de natura cationului (A. M. Kusin și A. A. Balezin, 1935). În prezență de $Na_2B_4O_7$ sporește randamentul în cetoză (J. F. Mendicino, 1960).

Cercetări mai noi au arătat că la transformarea ozelor în mediu slab alcalin trebuie admisă existența unui echilibru tautomer între doi ioni enolici (C. H. Bamford și J. R. Collins, 1950, 1955)]



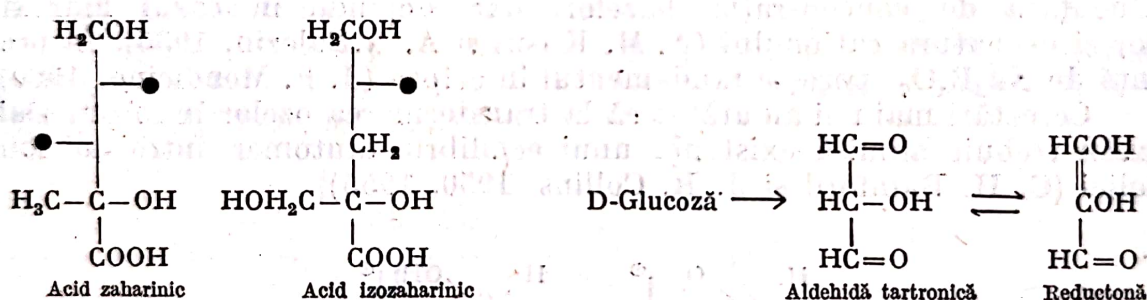
Dacă acțiunea alcaliilor este mai prelungită se produc izomerizări și la ceilalți atomi de carbon, cu formarea altor oze izomere.

Epimerizare suferă și acizii aldonici la tratarea lor cu baze organice la cald sub acțiunea alcaliilor (W. N. Haworth și colab., 1929). De exemplu, acidul D-gluconic este transformat în acid D-manonic.

Dacă ozele sînt tratate cu alcalii diluate la temperaturi ridicate sau cu alcalii concentrate, ele suferă transformări mai profunde, cu apariția unor produși de scindare a catenei. Hexozele sînt transformate în primul rînd în trioze. Astfel D-glucosa este scindată în 2 molecule de aldehydă glicerică, care se găsește în echilibru cu dihidroxi-acetona. Prin des-

$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \text{HC}=\text{O} \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{HOCH} \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{COH} \\ \text{D-Glucoză} \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{c} \text{HC}=\text{O} \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{COH} \\ | \\ \text{HC}=\text{O} \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{H}_2\text{COH} \\ \text{Aldehidă glicerică} \end{array} & \rightleftharpoons & 2 \begin{array}{c} \text{H}_2\text{COH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{H}_2\text{COH} \\ \text{Dihidroxi-acetonă} \end{array} & \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} & 2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{HC}=\text{O} \\ \text{Metil-glioxal} \end{array} & \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} & 2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HCOH} \\ | \\ \text{COOH} \\ \text{Acid lactic} \end{array}
 \end{array}$$

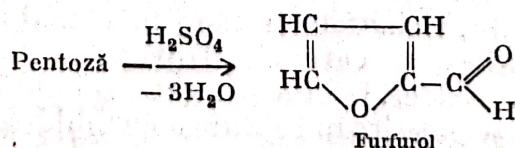
Hidroxidul de plumb transformă D-glucoza în aldehydă tartronică, care există în echilibru cu forma dienolică, numită reductonă



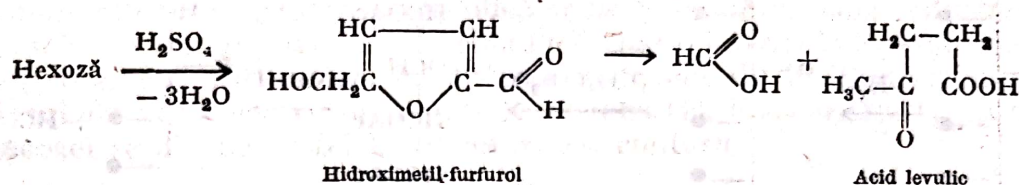
Datorită structurii dienolice, reductona manifestă un caracter puternic reducător.

TRANSFORMĂRI SUB ACȚIUNEA ACIZILOR

Acizii minerali concentrați transformă ozele, îndeosebi la cald, în furfurool sau derivați ai furfuroolului. Din pentoze se formează furfurool, care este mai rezistent față de acțiunea acidului



Hexozele sînt transformate în aceste condiții mai întîi în hidroxi-metil-furfurol, care elimină sub acțiunea acidului mineral acid formic trecînd în ceto-acidul numit acid levulic



Transformarea pentozelor și hexozelor în derivați ai furfurolului trece probabil prin faza intermediară a unor 3-desoxi-cetoze și a unor cetoze 3,4-nesaturate (E.F.L.J. Anet, 1960, 1962).

Furfurolul și hidroximetil-furfurolul dau cu fenoli sau polifenoli în prezență de HCl colorații caracteristice, datorită formării unor complecși colorați. Aceste reacții de culoare servesc la recunoașterea ozelor (v. p. 120).

Recent s-a constatat că din D-glucoză se formează la încălzire cu H_2SO_4 diluat cantități foarte mici de D-fructoză prin epimerizare (Y. Ohno și K. Ward, 1961).

DERIVAȚI AI OZELOR

Se cunosc numeroși derivați ai ozelor care se formează în urma acțiunii unor reactivi asupra grupării carbonilice sau asupra grupărilor hidroxilice. Mulți derivați ai ozelor se întîlnesc în regnul vegetal și animal, unii liberi, alții constituind componenți ai unor substanțe mai complexe.

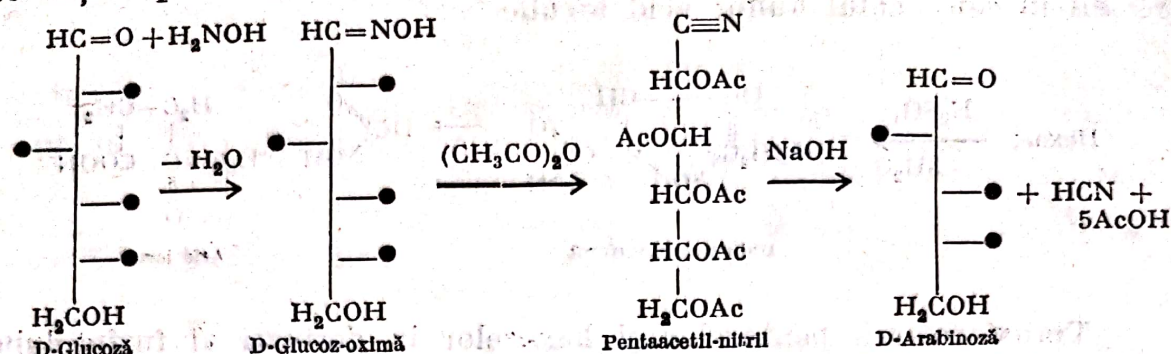
Vor fi considerați aici în primul rînd derivații ozelor, importanți din punct de vedere biochimic.

DERIVAȚI AI GRUPĂRII CARBONILICE

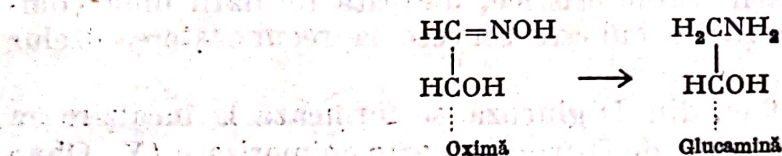
Datorită faptului că în soluțiile ozelor există cantități mici din formele carbonilice în echilibru cu formele semiacetalice, se pot obține o serie de produși de condensare a grupărilor carbonilice.

PRODUȘI DE CONDENSARE CU HIDROXILAMINA. La tratarea ozelor cu hidroxilamină se formează în urma eliminării unei molecule de apă derivați azotați numiți oxime. Acestea sînt substanțe bine cristalizate, destul de ușor solubile în apă, care pot fi utilizate în reacții de degradare a ozelor. Din D-glucoză se obține prin tratare cu hidroxilamină D-glucoz-oxima,

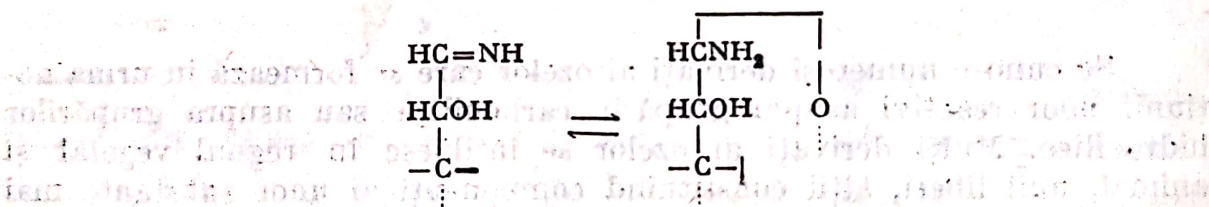
care trece sub acțiunea anhidridei acetice în pentaacetil-nitril, din care se obține prin saponificare D-arabinoză (degradarea Wohl, 1893)



Sub acțiunea reducătoare a amalgamului de Na gruparea oximică a oximelor este redusă în grupare amino, ceea ce duce la formarea unor aminoglucide, numite glucamine

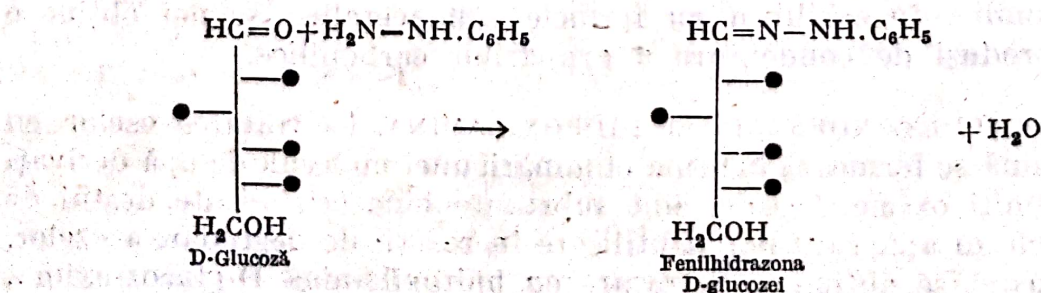


Înrudite cu glucaminele sînt derivații azotați numiți ozimine, care se obțin prin tratarea aldazelor cu NH_3 (C. A. Lobry de Bruyn și colab., 1893). Oziminele conțin gruparea iminică HC=NH la atomul de carbon 1. În soluție forma iminică există probabil în echilibru cu forma lactolică

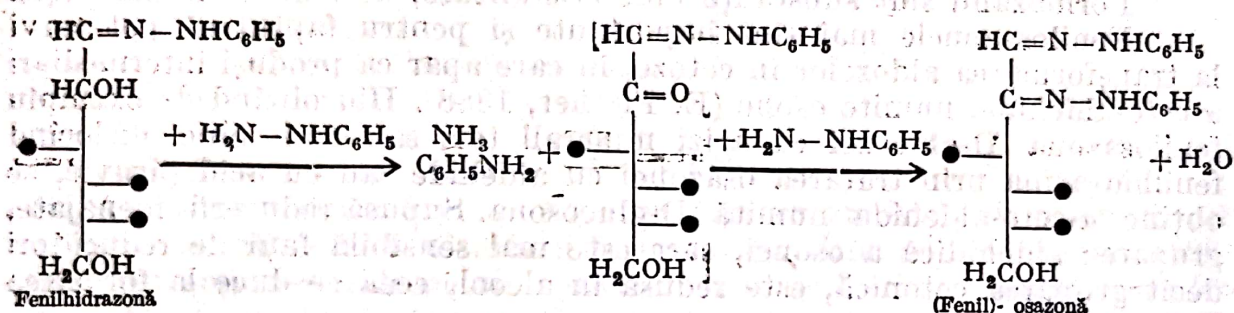


Glucaminele sînt substanțe cu caracter puternic bazic, pe cînd oziminele sînt slab bazice. Glucaminele și oziminele sînt înrudite cu derivații ozelor numiți aminoglucide (v. p. 83).

PRODUȘI DE CONDENSARE CU FENILHIDRAZINA. La tratarea ozelor în soluție alcoolică sau slab acetică, la rece, cu 1 mol de fenilhidrazină, are loc eliminarea unei molecule de apă cu formarea unui produs de condensare, ce poartă numele de fenilhidrazonă a ozei respective



În cazul când se lucrează cu un exces de fenilhidrazină, de cel puțin 3 moli, la temperatura de fierbere a băii de apă, se obțin substanțe numite osazone. Mecanismul de formare al osazonelor este următorul. Asupra fenilhidrazonului de mai sus acționează o nouă moleculă de fenilhidrazină, care dehidrogenează gruparea alcoolică de la C₂, fenilhidrazina reducându-se în anilină și amoniac. Gruparea carbonilică apărută astfel la C₂ reacționează ca toți derivații carbonilați cu a treia moleculă de fenilhidrazină, dând produsul de condensare numit (fenil)-osazonă (E. Fischer, 1884). În cazul D-glucosei se obține astfel D-glucosazona, conform

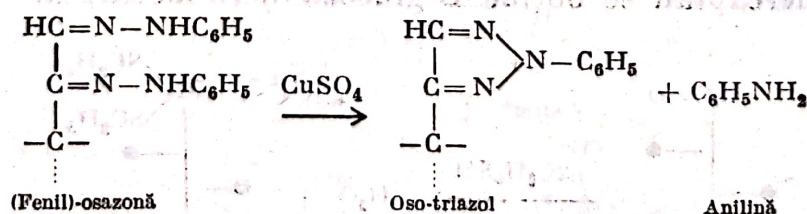


Cu privire la mecanismul mai intim al acestei reacții, care să explice în special neașteptata dehidrogenare produsă de fenilhidrazină, s-au emis o serie de ipoteze, a căror analiză aparține chimiei organice.

Cetozele reacționează cu fenilhidrazina mai ușor decât aldozele și dau cu un exces de reactiv de asemenea osazone. Din D-fructoză se obține aceeași osazonă ca și atunci când se pleacă de la D-glucoză; reacționează cu fenilhidrazina mai întâi gruparea carbonilică și apoi gruparea —OH de la C₁, după mecanismul arătat la D-glucoză.

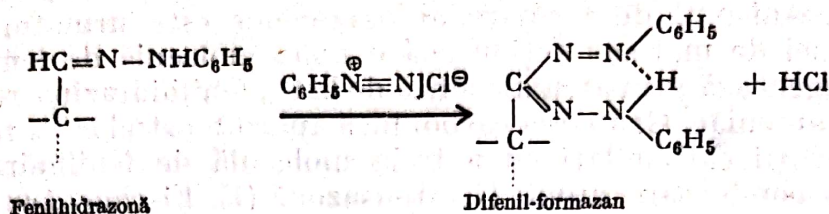
Fenilhidrazonenele, și îndeosebi osazonenele, cristalizează ușor din apă, cele din urmă formând cristale galbene, greu solubile în apă. Pentru aceste motive osazonenele sînt folosite la separarea și caracterizarea ozelor ușor solubile, care cristalizează în general greu din soluție apoasă.

Importanți pentru identificarea monoglucidelor sînt de asemenea produșii de transformare ai fenilosazonelor, numite oso-triazoli. Aceștia se obțin prin tratarea osazonelor cu CuSO₄ (R. M. Hann și C. S. Hudson, 1944)



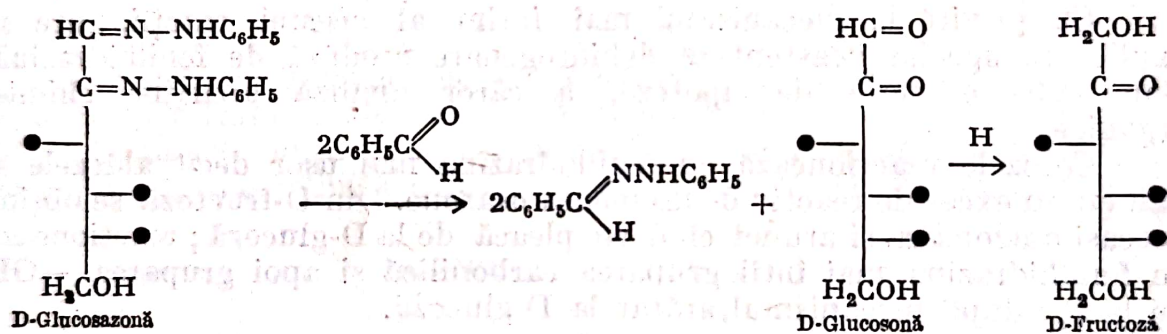
Pentru identificarea mai sigură a aldozelor poate servi reacția de transformare a aldofenilhidrazonelor sub acțiunea clorurii de diazobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \equiv \text{N}^+ \text{Cl}^-$ sau a altor săruri de diazoniu, în produși numiți

formazani (G. Zemplén și L. Mester, 1952; R. G. Dubenko și colab., 1961)



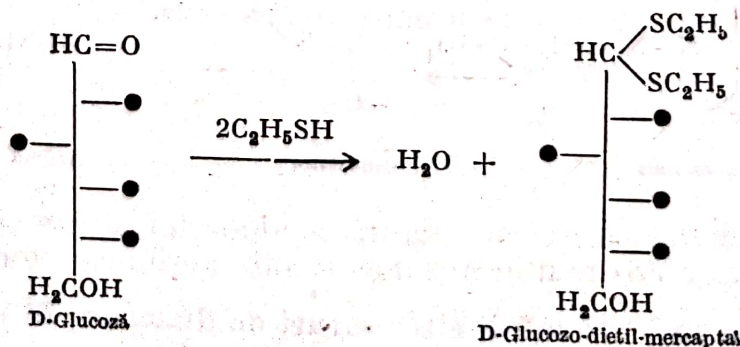
Formazanii sînt substanțe bine cristalizate, de culoare intens roșie.

Fenilosazonele mai sînt importante și pentru faptul că pot servi la transformarea aldazelor în cetoze, în care apar ca produși intermediari α -ceto-aldehide, numite osone (E. Fischer, 1888). Hidrolizînd de exemplu fenilosazona D-glucosei cu acizi minerali tari sau mai bine dislocînd fenilhidrazina prin tratarea osazonei cu aldehide sau cu acid piruvic, se obține α -ceto-aldehida numită D-glucosona. Supusă reducerii menajate, gruparea aldehydică a osonei, care este mai sensibilă față de reducători decît gruparea cetonă, este redusă în alcool, ceea ce duce la formarea D-fructozei



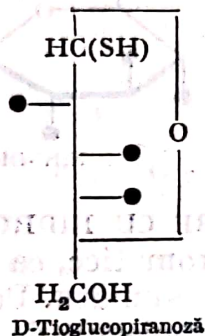
Osonale sînt substanțe colorate în galben, puternic reducătoare; ele reduc licoarea Fehling chiar la rece. Osonale fac parte din dicarbonil-glucide (v. p. 54).

PRODUȘI DE CONDENSARE CU MERCAPTANI. Monoglucidele reacționează sub forma lor aciclică cu două molecule de mercaptani, pentru a da produși de condensare numiți mercaptali (E. Fischer, 1894). Din D-glucoză și etil-mercaptan se obține D-glucozo-dietil-mercaptal



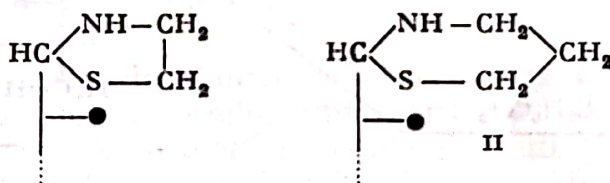
Mercaptalii sînt substanțe bine cristalizate, greu solubile în apă, care pot servi la izolarea și caracterizarea ozelor.

De la formele semiacetalice ale ozelor derivă prin condensare cu mercaptani produși numiți tioglicozizi, tratați în capitolul glicozizi (vol. II). Tioglicozizii pot fi priviți și ca derivați ai D-tioglucozei, care se obține

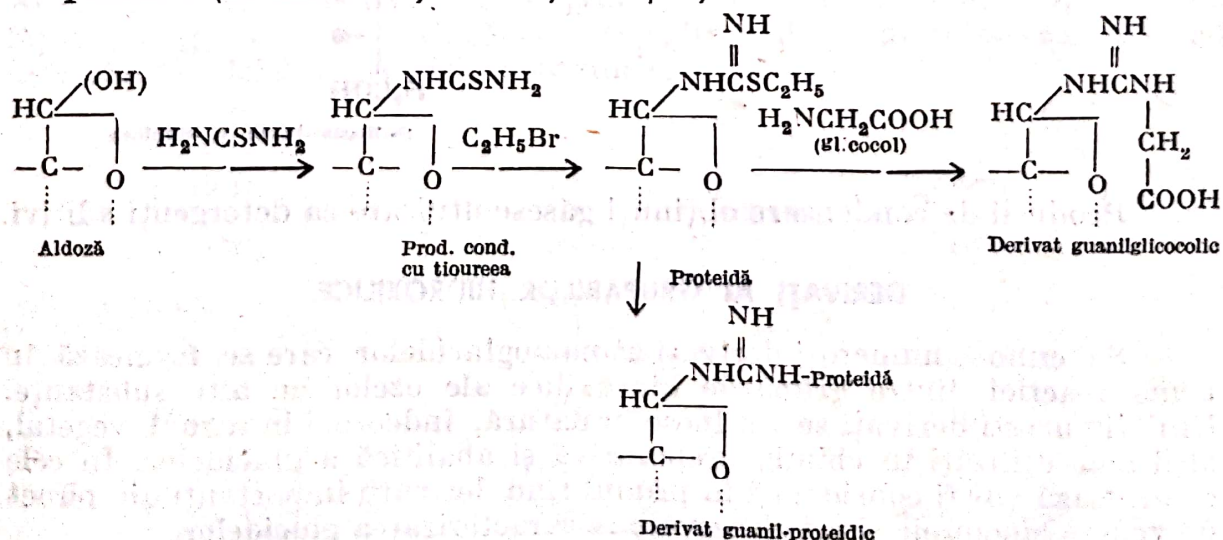


din aceto-brom-glucoză (v. p. 48) prin tratare cu K_2S_2 și saponificarea, urmată de reducere, a disulfurii formate (K. Schneider și colab., 1928), sau prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra D-glucozanului $\alpha <1,2>$ $\beta <1,5>$ (v. p. 50) (V. Prey și F. Grundschober, 1960).

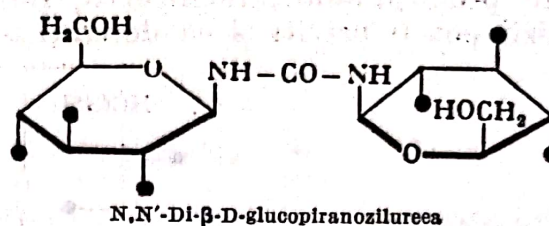
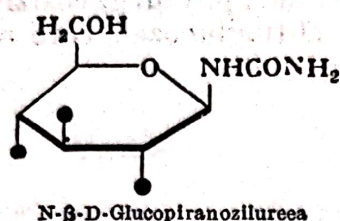
Prin condensarea monoglucidelor cu 2-mercaptoetilamină sau cu 3-mercaptopropilamină s-au obținut derivați tiazolidinici (I) respectiv tetrahidro-1,3-tiazinici (II) (W. A. Bonner și colab., 1961/62).



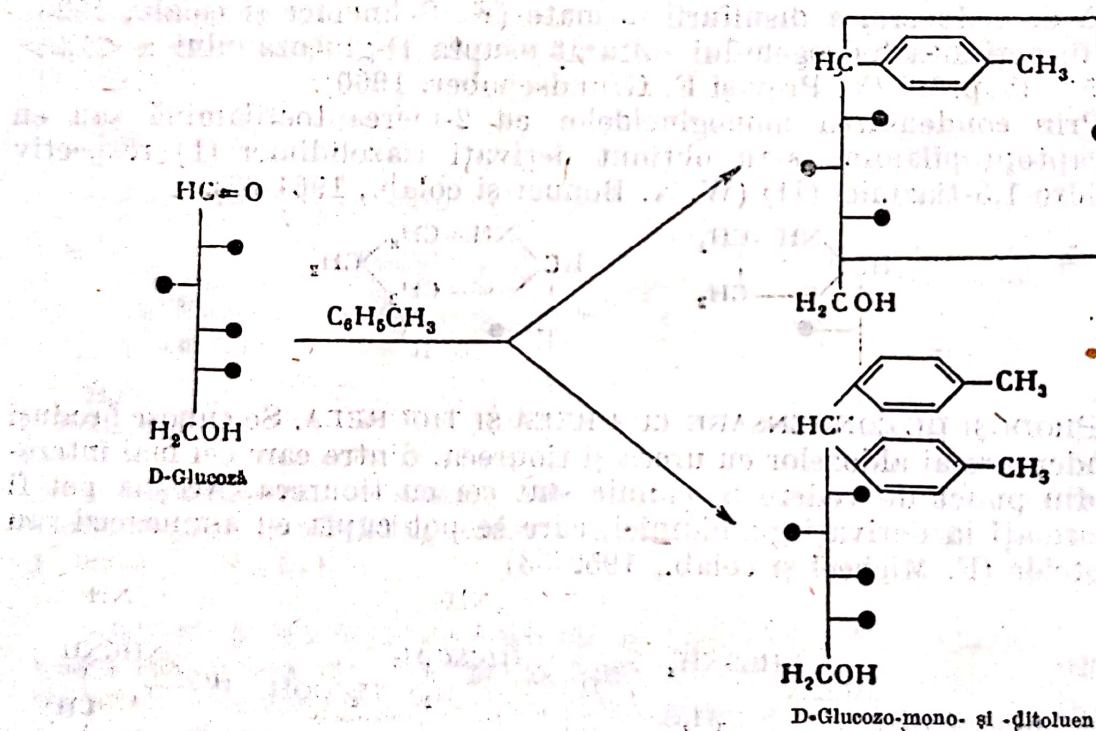
PRODUSI DE CONDENSARE CU UREEA ȘI TIUREEA. Se cunosc produși de condensare ai aldozelor cu ureea și tioureea, dintre care cei mai intereșanți din punct de vedere biochimic sînt cei cu tioureea. Aceștia pot fi transformați în derivați guanidinici, care se pot cupla cu aminoacizi sau cu proteide (F. Micheel și colab., 1952/53)



Cu ureea se cunosc doi produși de condensare, N-β-D-glucopiranozil-ureea (Schoorl, 1903; B. Helferich și Kosche, 1926) și N,N'-di-β-D-glucopiranozilureea (M. H. Benn și A. S. Jones, 1960)



PRODUȘI DE CONDENSARE CU HIDROCARBURI AROMATICE. Ozele se condensează cu hidrocarburi aromatice, ca toluen, o-xilen etc., în prezența unor cantități catalitice de HF anhidru. Pot intra în reacție una sau două molecule de hidrocarbură cu o moleculă de oză, de exemplu în cazul D-glucosei

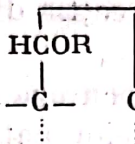


Produșii de condensare obținuți găsesc utilizare ca detergenți aditivi.

DERIVAȚI AI GRUPĂRILOR HIDROXILICE

Se cunosc numeroși derivați ai monoglucidelor care se formează în urma reacției dintre grupările hidroxilice ale ozelor cu alte substanțe. Unii din acești derivați se întâlnesc în natură, îndeosebi în regnul vegetal, alții sînt utilizați în chimia preparativă și analitică a glucidelor. În cele ce urmează vor fi considerați în primul rînd derivații importanți din punct de vedere biochimic și cei ce servesc la caracterizarea glucidelor.

DERIVAȚI AI GRUPĂRII HIDROXILICE SEMIACETALICE. Gruparea hidroxică semiacetalică a aldozelor și cetozei, care este, după cum s-a amintit, deosebit de reactivă, poate reacționa ușor prin eliminare de apă, cu gruparea hidroxică a unui alcool sau fenol. Se formează astfel substanțe de tip acetalic, numite glicozizi, care corespund în cazul când derivă de la aldooze, formulei generale



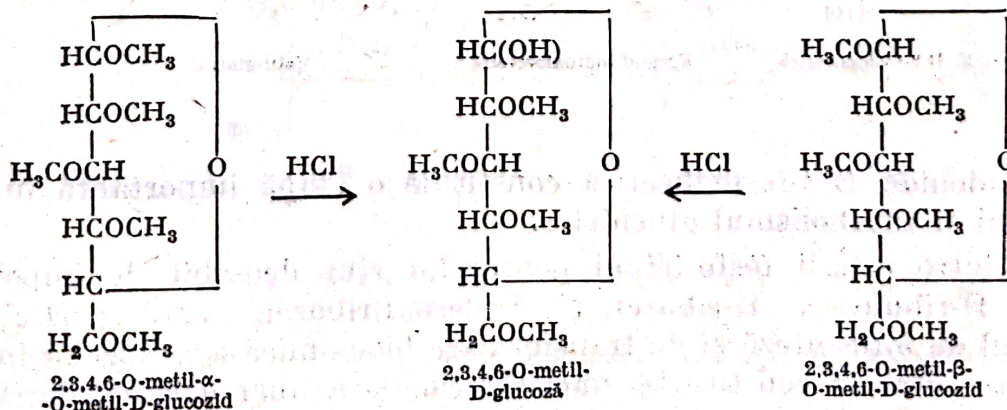
Datorită ușurinței cu care formează glicozizi, gruparea hidroxică semiacetalică poartă și denumirea de grupare hidroxică glicozidică. Substanța ROH de tip alcoolic sau fenolic, care se găsește în glicozizi legată de oză prin legătură eterică, poartă numele general de aglicon.

Întrucât în regnul vegetal se întâlnește un număr foarte mare de glicozizi, cu agliconul format din substanțe foarte diferite, acești derivați ai ozelor sînt tratați într-un capitol special (vol. II).

DERIVAȚI AI GRUPĂRIILOR HIDROXILICE ALCOOLICE. Eteri. Grupările hidroxică alcoolice ale ozelor se eterifică mai greu decît gruparea hidroxică semiacetalică.

Importanți pentru determinarea naturii furanozice sau piranozice a formelor semiacetalice ale ozelor sînt eterii metilici obținuți prin tratarea unei oze cu iodură de metil și oxid de argint (Th. Purdie și I. C. Irvine, 1903) sau cu sulfat de metil și alcalii (W. N. Haworth, 1915). Prin aceste metode se poate obține o metilare parțială sau totală a ozelor. Metilări parțiale se pot obține și prin tratarea ozelor cu diazometan.

Prin metilarea totală, de exemplu a D-glucopiranozei, se obține penta-O-metil-D-glucosa (2,3,4,6-O-metil- α - sau - β -O-metil-D-glicozid). Aceasta dă prin hidroliză menajată 2,3,4,6-O-metil-D-glucoză, datorită faptului că gruparea metoxilică ($-\text{OCH}_3$) glicozidică se hidrolizează mult mai ușor decît celelalte grupări metoxilice:



Eterii metilici ai ozelor sînt substanțe incolor, cu gust amarui. Derivații parțiali metilați sînt de obicei cristalini, cei superiori metilați lichizi.

Metoxiderivații ozelor joacă un rol important la stabilirea structurii poliglucidelor, după cum se va arăta acolo.

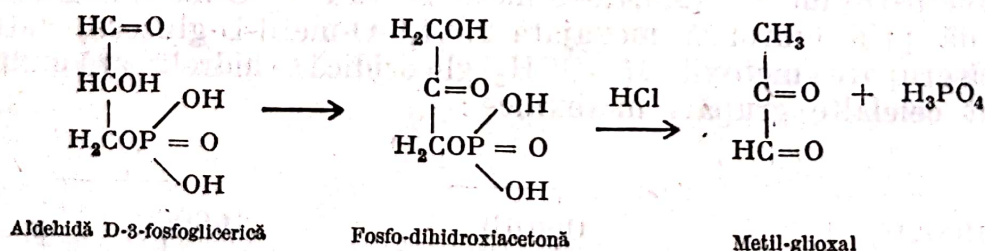
În afara eterilor metilici au fost preparați și alți eteri ai ozelor, ca eteri benzilici și trifenilmetilici. Aceștia din urmă au servit la sinteza unor oligogluce.

Eteri metilici ai unor metilpentoze se găsesc în regnul vegetal, după cum este arătat la descrierea ozelor naturale (p. 74).

Esteri. Toate grupările hidroilice ale ozelor se pot esterifica cu acizi anorganici sau organici. Gruparea alcoolică primară din marginea catenei se esterifică mai repede decît grupările alcoolice secundare, exclusiv cea semiacetalică.

Esteri cu acizi anorganici. Prin tratarea ozelor în mediu potrivit cu acizi minerali sau cu derivați ai acestora, se obțin esterii cu acizii fosforic, sulfuric, azotic, boric etc. Dintre aceștia cei mai importanți din punct de vedere biochimic sînt esterii cu acidul fosforic. Ei joacă un rol deosebit de important în numeroase procese biochimice în care sînt implicate gluce. A fost demonstrat experimental de exemplu în cazul D-fructozei (A. V. Stepanov și B. N. Stepanenko, 1940), că prin fosforilare se mărește reactivitatea glucidelor.

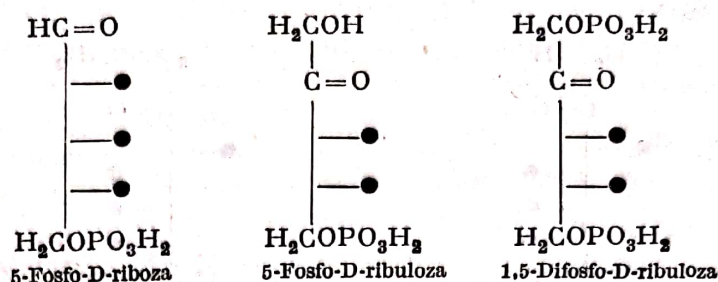
Un ester fosforic important al triozelor este aldehida D-3-fosfoglicerice, care se izomerizează ușor, îndeosebi sub acțiunea unei enzime, trecînd în fosfo-dihidroxiacetonă. Aceasta din urmă este transformată sub acțiunea acidului clorhidric la cald în metil-glioxal și acid fosforic



Aldehida D-3-fosfoglicerice constituie o etapă importantă în anabolismul și catabolismul glucidelor.

Dintre esterii fosforici ai pentozelor sînt deosebit de importanți cei ai D-ribulozei, D-ribozei și D-desoxi-ribozei, care participă la procesul de fotosinteză și de transformare biochimică a hexozelor în pentoze sau intră în constituția nucleotidelor și a unor enzime, după cum

va fi arătat la capitolele respective. Fac parte din acești esteri 5-fosfo-D-riboza, 5-fosfo-D-ribuloza, 1,5-difosfo-D-ribuloza etc.

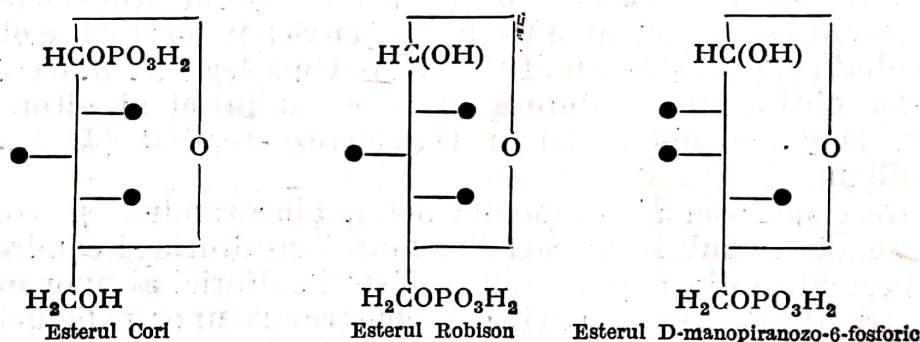


În metabolismul glucidelor joacă un rol important o serie de esteri fosforici ai hexozelor. De la aldohexoze se cunosc mai bine următorii esteri :

esterul α -D-glucopiranozo-1-fosforic, numit esterul Cori (C. F. Cori și G. T. Cori, 1937),

esterul D-glucopiranozo-6-fosforic, numit ester Robison (R. Robison, 1922),

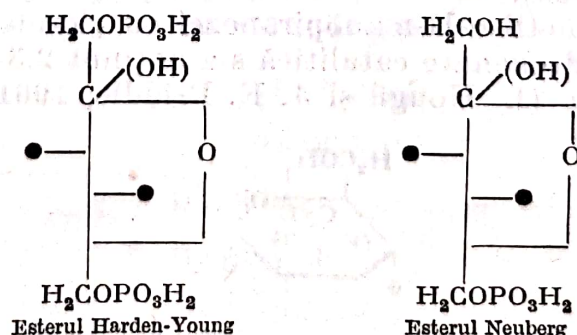
esterul D-manopiranozo-6-fosforic, care însoțește esterul Robison în procesul de degradare fermentativă a hexozelor



Esteri fosforici mai importanți ai cetohezozelor sînt :

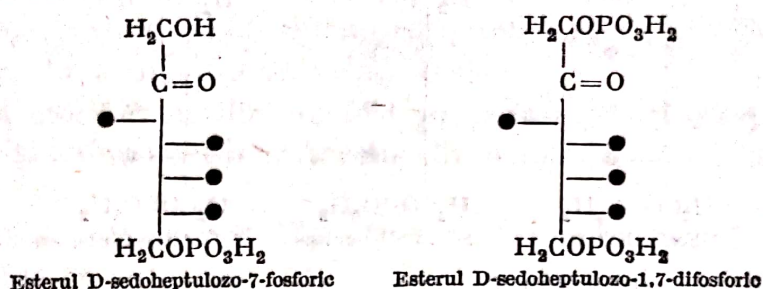
esterul D-fructofuranozo-1,6-difosforic, numit esterul L. Ivanov sau Harden-Young (A. Harden și W. J. Young, 1905, 1911),

esterul D-fructofuranozo-6-fosforic, numit esterul Neuberg (C. Neuberg, 1918).



Acești esteri fosforici ai hexozelor au fost izolați din soluții de glucide în fermentație sau din alte medii biologice.

Dintre esterii fosforici ai heptozelor joacă un rol important în procesul de fotosinteză esterul D-sedoheptulozo-7-fosforic și esterul D-sedoheptulozo-1,7-difosforic



Numeroși esterii fosforici ai ozelor s-au obținut și pe cale sintetică prin tratarea ozelor libere sau a unor derivați ai lor, cu oxiclorigen de fosfor sau cu fosfați de argint. Aceste metode au permis și prepararea unor esterii fosforici ai acizilor aldonic, zaharici și uronici.

Esterii monofosforici ai ozelor formează săruri de Ca și Ba solubile în apă, insolubile în alcool. Sărurile corespunzătoare ale esterilor difosforici sînt mai greu solubile în apă. Esterul Harden-Young formează o sare de calciu numită candiolină, utilizată în medicină.

Esterii sulfurici ai ozelor se obțin prin tratarea acestora cu acid clorsulfonic, în piridină. Prin tratarea D-glucozei cu SO_3 în piridină se obține D-glucozo-6-sulfat (S. Peat și colab., 1960 ; K. B. Guiseley și P. M. Ruoff, 1961/62).

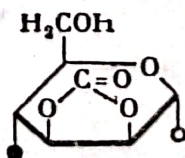
S-au obținut prin sinteză și esterii sulfurici ai altor oze, ca de exemplu D-galactozo-6-sulfat și D-galactozo-4-sulfat (J. R. Turvey și T. P. Williams, 1962).

Esterii sulfurici ai aminoglucidelor, glucozamina și condrozamina (p. 83), se găsesc sub forma acizilor mucoitinsulfurici și condroitinsulfurici în glicoproteidele din regnul animal. Esterii sulfurici ai unor oze formează unități structurale care participă la construcția unor poliglucide din alge și a unor sulfoglicozil-gliceride din țesuturile fotosintetizante.

Esterii nitrici ai ozelor, în care toate grupările hidroxilice sînt esterificate, prezintă proprietăți explozive.

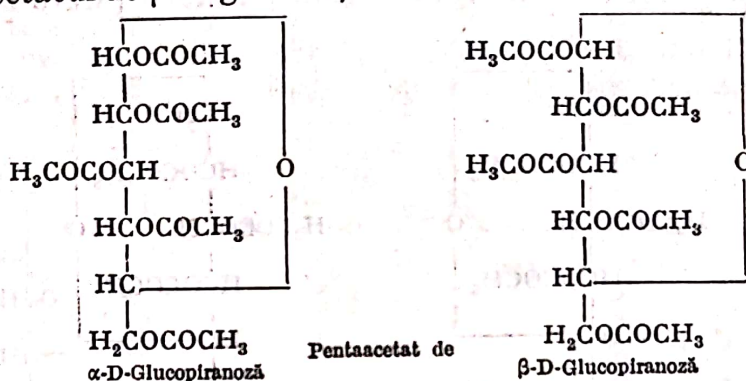
Prin tratarea ozelor cu acid metaboric se obțin esterii ortoborici, ciclici, importanți în sinteza unor derivați ai ozelor (P. Brigl și H. Gruner, 1932 ; D. J. Bell, 1935).

Prin tratarea metil- α -D-manopiranozei cu cloroformiat de benzil și NaOH urmată de hidrogenare catalitică s-a obținut 2,3-carbonat de 1-metil- α -D-manopiranoză (L. Hough și J. E. Priddle, 1961)



Esterii cu acizi organici. Se cunosc numeroși esterii ai ozelor cu acizi organici, obținuți prin sinteză, cum sînt esterii cu acizii acetic și benzoic, sau întîlniți în regnul vegetal, cum sînt esterii cu acizii galic și galoil-galic.

Esterii acetici se obțin prin acțiunea anhidridei acetice sau a acidului acetic glacial asupra ozelor. În prezența unor catalizatori, ca acetat de sodiu, ZnCl_2 , H_2SO_4 conc., HClO_4 sau piridină, se realizează acetilarea tuturor grupărilor hidroxilice. În funcție de catalizatorul folosit se obțin din hexoze fie izomerul α fie izomerul β al pentaacetilderivatului, datorită izomeriei α - β a grupărilor hidroxilice semiacetalice. Astfel în cazul unor catalizatori acizi (ZnCl_2 , H_2SO_4 conc.) se obține la acetilarea D-glucozei aproape exclusiv izomerul α , adică α -pentaacetil-D-glucopiranoză (pentaacetat de α -D-glucoză), iar în prezența acetatului de sodiu β -pentaacetil-D-glucopiranoza (pentaacetatul de β -D-glucoză)



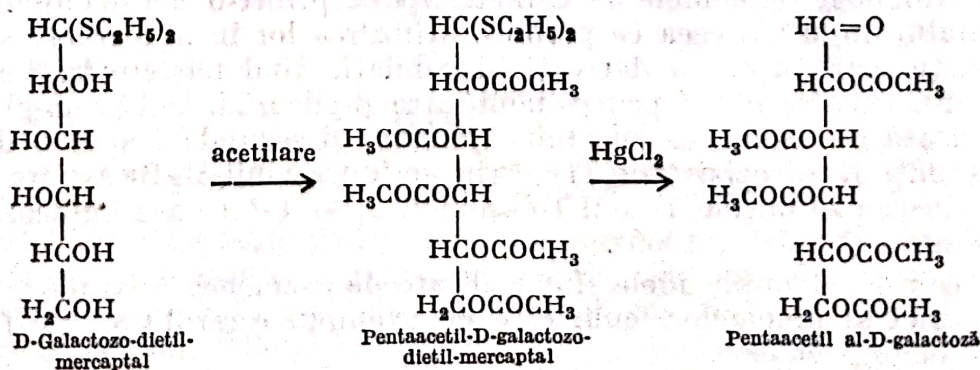
S-au obținut și derivați acetilați ai unor furanoze, de exemplu prin acetilarea D-galactozei în piridină la fierbere se formează β -pentaacetil-D-galactofuranoza (H. H. Schlubach și colab., 1929).

Acetil-ozele se hidrolizează ușor sub acțiunea alcaliilor. Deoarece ozele regenerate sînt însă sensibile față de alcalii, se aplică metode speciale de hidroliză.

Esterii benzoici se obțin cel mai bine prin tratarea ozelor cu clorură de benzoil în piridină sau chinolină.

La derivații parțial acilați se observă în mediu slab alcalin adeseori o migrare a grupărilor acil la atomul de carbon 6, cu formare de 6-acetil-respectiv 6-benzoil-D-glucoză (E. Fischer, 1918 ; P. Brigl, 1934).

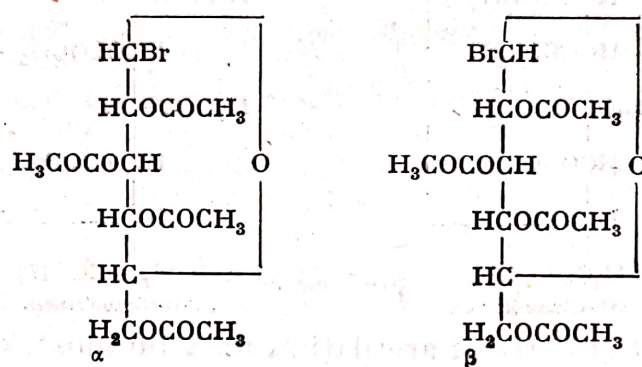
Prin acilarea mercaptalilor (p. 40) și îndepărtarea ulterioară a resturilor mercapto (de exemplu sub acțiunea clorurii mercurice), se obțin derivați acilați ai formelor aciclice ale ozelor, numiți în cazul aldazelor al-derivați, iar în cazul cetozelor ke-derivați (p. 23). Astfel din D-galactozo-dimercaptal se obține pentaacetil-al-D-galactoza



Asupra esterilor D-glucozei cu acidul galic și galoil-galic vezi capitolul taninuri (vol. II).

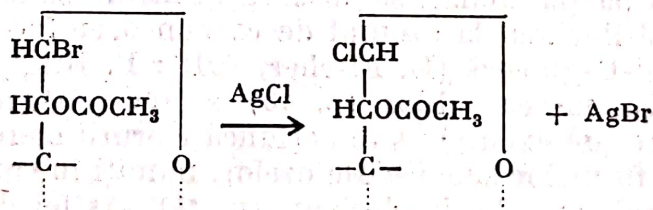
S-au obținut prin sinteză și esterii ai D-glucozei cu acizii grași (K. Hess și K. E. Heumann, 1959).

ACIL-HALOGEN-GLUCIDE. Prin acil-halogen-glucide se înțeleg derivați ai ozelor în care gruparea hidroxică semiacetalică este substituită cu un halogen, iar restul grupărilor hidroxică sunt esterificate cu un acid organic. Cele mai importante acil-halogen-glucide sînt acetil-brom-glucidele, ca de exemplu α - și β -tetraacetil-brom-D-glucopiranoza (aceto-brom-glucoză)



2, 3, 4, 6-Acetil-brom -D-glucopiranoză (aceto-brom-glucoză)

α -Derivatul se obține cel mai comod prin tratarea pentaacetil-D-glucozei cu HBr în acid acetic glacial (E. Fischer, 1911). La tratarea α -derivatului cu AgCl se obține în urma unei inversiuni Walden β -aceto-clor-D-glucoza, de stabilitate mică (H. H. Schlubach, 1928)

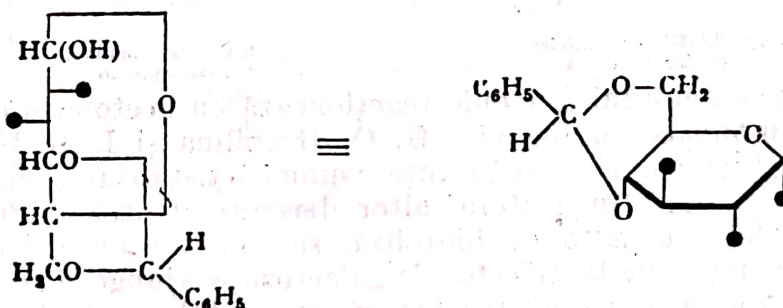


Acil-halogen-glucidele se caracterizează printr-o mare mobilitate a halogenului de la C₁, ceea ce permite utilizarea lor în numeroase sinteze. Ele reacționează ușor cu derivați hidroxiilați, dînd naștere la β -acil-glicozizi, din care se obțin prin saponificare β -glicozizi. Acil-brom-glucidele reacționează de asemenea cu amine primare și secundare spre a da produși numiți N-glicozizi (vol. II). Prin acțiunea vinil-MgBr asupra aceto-brom-glucozei se obține 1-vinil-1-desoxi-2, 3, 4, 6-tetraacetilglucoză (Ju. A. Shdanov și colab., 1959).

Aceto-halogen-glucidele sînt utilizate de asemenea în sinteza esterilor fosforici ai glucidelor, cum este de exemplu esterul Cori (p. 45) și la sinteza oligoglucidelor.

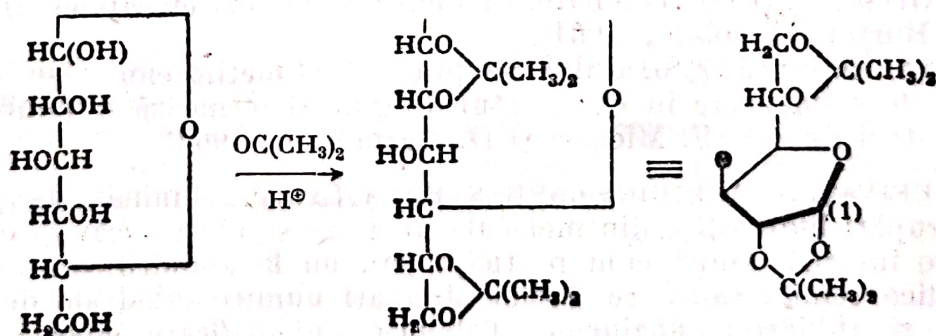
PRODUȘI DE CONDENSARE CU ALDEHIDE ȘI CETONE. Ozele formează, în prezență de catalizatori acizi, produși de condensare cu aldehyde și cetone. Reacția are loc cu eliminare de apă la care participă atomii de hidrogen de la două grupări hidroxilice ale ozei și atomul de oxigen al grupării carbonilice aparținând aldehidei sau cetonei. Pentru a putea participa la eliminarea apei, cele două grupări hidroxilice trebuie să se găsească una față de alta în poziția α (vecină) sau β și în configurație sterică favorabilă. Produșii de condensare formați au structura unor acetali ciclici.

La condensarea cu aldehyde, în special cu aldehida benzoică, participă de obicei grupări hidroxilice ale ozelor din poziția β . Din D-glucoză și aldehidă benzoică se obține în prezență de ZnCl_2 sau P_2O_5 4,6-benziliden-D-glucoză (W. A. van Ekenstein și I. I. Blanksma, 1906)



4,6-Benziliden-D-glucoză

Mai importanți decât produșii de condensare cu aldehyde sînt produșii de condensare cu cetone, în primul rînd cei cu acetona, numiți acetonglucide sau izopropiliden-glucide. În acest caz participă la eliminarea apei de preferință grupări hidroxilice ale ozei în poziția α (vecină). La tratarea D-glucopiranozei cu acetona în prezență de acizi minerali sau de ZnCl_2 se obține un derivat al D-glucofuranozei și anume diaceton-D-glucofuranoza (1,2-5,6-di-izopropiliden-D-glucofuranoza) (E. Fischer și Ch. Rund, 1916)

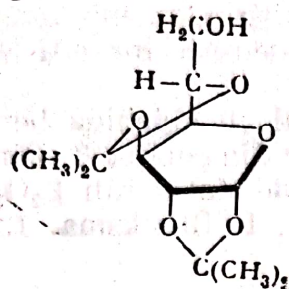


D-Glucopiranoză

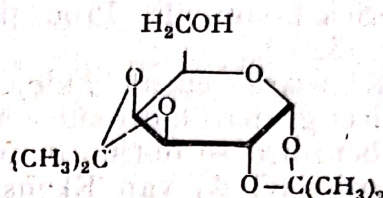
Diaceton-D-glucofuranoză
1,2-5,6-di-izopropiliden-D-glucofuranoză

Prin hidroliza menajată a diaceton-derivatului se obține 1,2-mono-aceton-derivatul, deoarece gruparea izopropilidenică de la C_5-C_6 se hidrolizează cu viteză mult mai mare decât cea de la C_1-C_2 (K. Freudenberg și colab., 1928).

Se cunoaște și o izo-diaceton-D-glucofuranoză (1,2—3,5-di-izopropiliden-D-glucofuranoză) (H. Ohle și L. v. Vargha, 1928/29). S-au obținut aceton-glucide și de la alte hexoze, cât și de la pentoze. D-Manoza, D-galactoza, D-fructoza și D-xiloza dau prin tratare cu acetonă în prezență de catalizatori, diaceton-derivați. În cazul D-galactozei se obține diaceton-D-galactopiranoză (1,2—3,4-di-izopropiliden-D-galactopiranoză)



1,2-3,5-Di-izopropiliden-D-glucofuranoză



1,2-3,4-Di-izopropiliden-D-galactopiranoză

γ -Lactona acidului gluconic reacționează cu acetona dând γ -lactona acidului 5,6-monoacetongluconic (G. O. Grabilina și L. M. Utkin, 1960).

Acetonglucidele sînt substanțe frumos cristalizate, ce servesc ca substanțe de plecare în sinteza altor derivați ai ozelor. Prin oxidarea diacetonglucidelor urmată de hidroliză, se pot obține acizi aldonici și uronici, de exemplu de la diaceton-D-galactoză se ajunge la acidul D-galacturonic, iar de la diaceton-D-fructoză la acidul 2-ceto-D-gluconic. Se obțin acizi uronici și de la monoaceton-derivați protejînd celelalte grupări, de exemplu prin transformare în benziliden-derivați. Astfel din 1,2-aceton-D-glucoză obținută prin hidroliza menajată a diaceton-D-glucosei se ajunge la acidul D-glucuronic și din diaceton-L-sorboză la acidul 2-ceto-L-gulonic, care poate fi transformat mai departe în acid L-ascorbic (vitamină C). De la monoaceton-D-glucofuranoză se pot obține numeroși alți derivați ai glucozei cu ciclu furanic. Prin oxidarea cu CrO_3 a unor derivați izopropilidenici ai L-arabinozei și a altor oze, urmată de tratare cu reactiv Grignard și desacetonare, s-au obținut monoze cu catenă ramificată (J. S. Burton și colab., 1961).

Prin acțiunea glioxalului asupra α -1-O-metilozelor s-au obținut produși de condensare în care restul de glioxal formează o punte între două resturi de oză (F. Micheel și D. Burmeister, 1962).

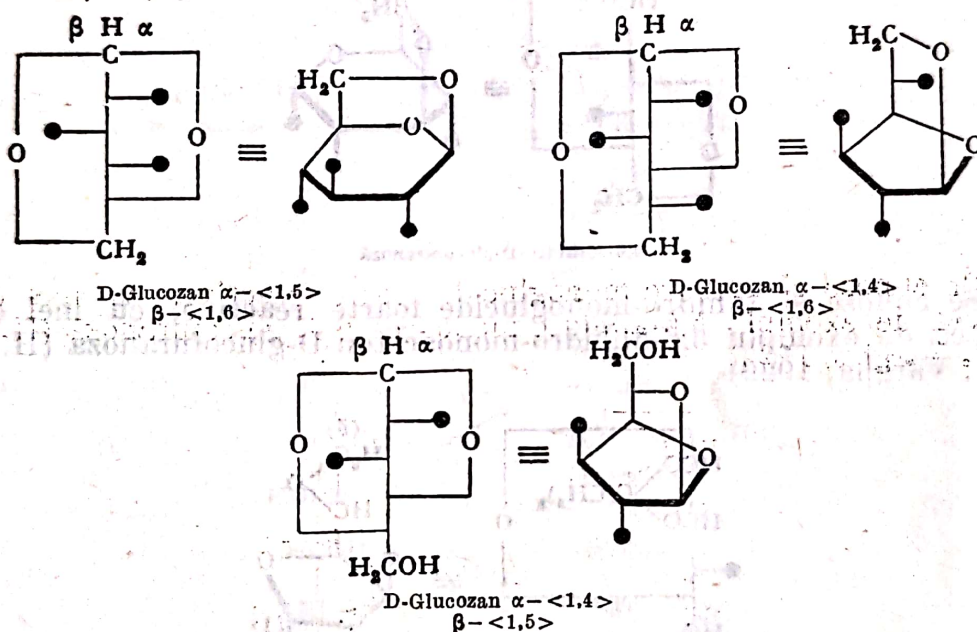
DERIVAȚI DE ANHIDRIFICARE INTERNĂ. În urma eliminării de apă între două grupări hidroxilice din molecula unei oze se obțin derivați de anhidrificare internă. După cum participă sau nu la anhidrificare gruparea hidroxilică semiacetalică se disting derivați numiți anhidride de monoglucide și anhidro-monoglucide. Tot prin anhidrificare internă se pot obține și oze nesaturate.

Anhidride de monoglucide. Glicozani. Derivații de anhidrificare internă a monoglucidelor cu participarea grupării semiacetalice se numesc anhidride de monoglucide sau glicozani și se înseamnă cu sufixul -an, de exemplu anhidridele de acest tip care derivă de la D-glucoză sînt numite D-glicozani, cele derivînd de la D-fructoză D-fruc-

tozani etc. În literatura de specialitate se denumesc prin glucozani, fructozani etc. și poliglucidele formate prin anhidrificări *intermoleculare* între mai multe molecule de glucoză, fructoză etc. Pentru a distinge aceste poliglucide de derivații de anhidrificare *intramoleculară* a ozelor, cele dintâi vor fi numite glucani, fructani etc.

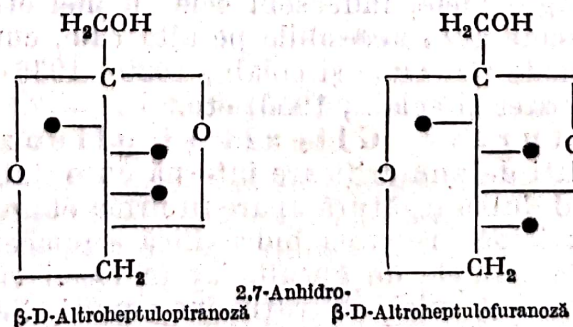
Se cunosc glicozani de la pentoze, hexoze și heptoze (pentozani, hexozani, heptozani). Ei se obțin din aceto-halogen-glucide prin tratare cu trimetilamină, urmată de hidroliză alcalină (P. Karrer și A. P. Smirnoff, 1921/22) sau prin transformarea termică a mono- sau poliglucidelor (A. Pictet și colab., 1918; G. Zemplén și colab., 1931) sau prin alte metode.

De la D-glucopiranoză și furanoză se cunosc glucozani diferiți, în funcție de atomul de carbon la care se închide ciclul în urma eliminării moleculei de apă, de exemplu D-glucozan <1,5> <1,6>, D-glucozan <1,4> <1,6>, glucozan <1,4> <1,5>



În mod analog se formează galactozani, manozani iar de la pentoze ribozani, arabozani, xilozani etc.

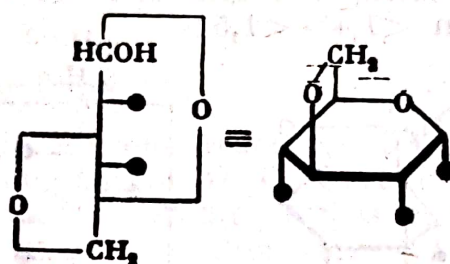
De la sedoheptuloză, numită și D-altoheptuloză s-au obținut două anhidride, 2,7-anhidro- β -D-altoheptulopiranoza și 2,7-anhidro- β -D-altoheptulofuranoza (F. B. La Forge și colab., 1917; L. P. Zill și colab., 1953/54)



Anhidridele de monoglucide sînt substanțe solubile în apă, alcool și piridină, insolubile în alți solvenți organici. Prin hidroliză cu acizi diluați la cald sau în unele cazuri chiar cu apă, anhidridele regenerează ozele respective.

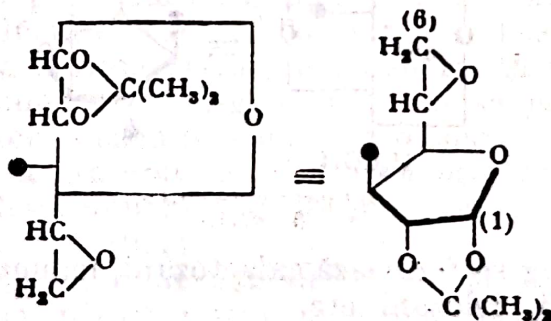
Anhidro-glucide. Anhidro-monoglucidele formate prin anhidrificare internă fără afectarea grupării hidroxilice semiacetalice dau spre deosebire de glicozani, toate reacțiile caracteristice grupării hidroxilice semiacetalice, respectiv grupării carbonilice (formare de osazone, hidrazone, glicozizi).

Anhidro-hexozele se obțin principal din 6-brom-acetil-glicozizi prin hidroliză alcalină (E. Fischer, 1912). Anhidro-monoglucidele stabile conțin un inel tetrahidrofuranic; cel mai cunoscut reprezentant este 3,6-anhidro-D-glucopiranoza



3,6-Anhidro-D-glucopiranoză

Se cunosc și anhidro-monoglucide foarte reactive, cu inel etilen-oxidic, ca de exemplu 5,6-anhidro-monoaceton-D-glucofuranoza (H. Ohle și L. v. Vargha, 1929)

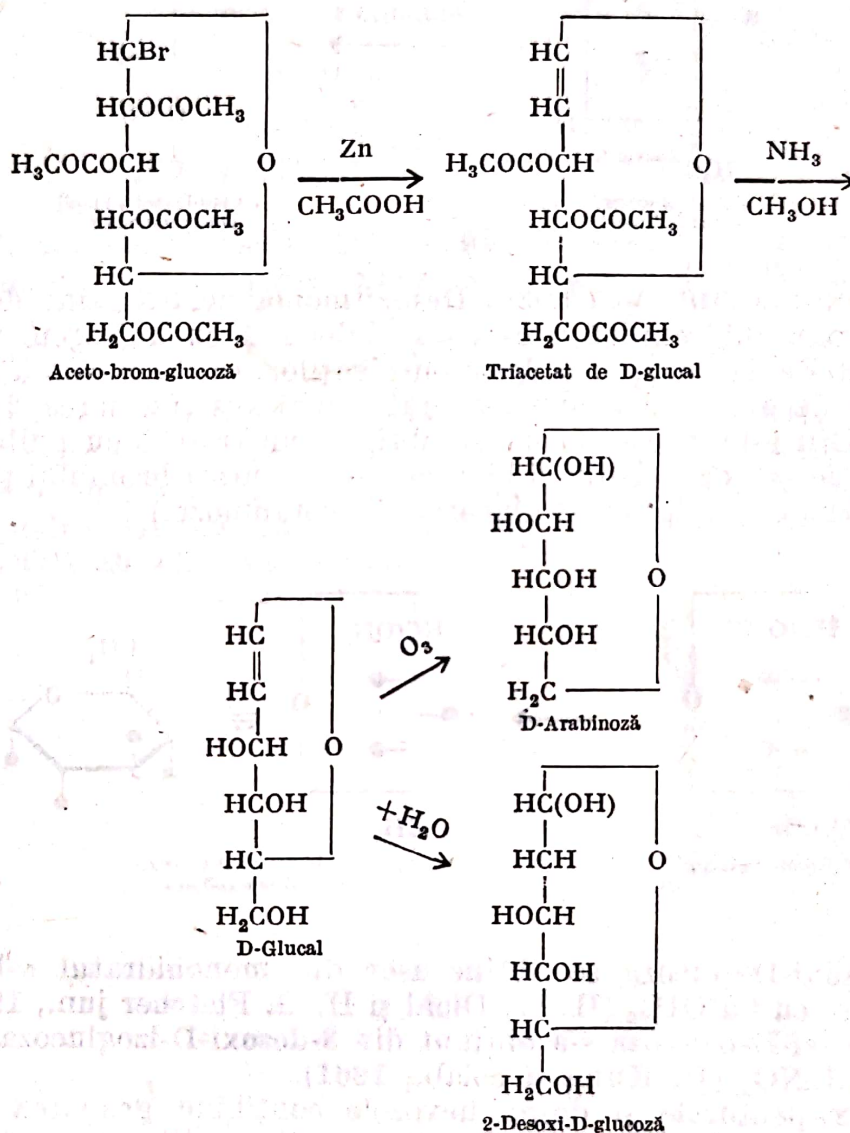


5,6-Anhidro-monoaceton-D-glucofuranoză

Anhidro-monoglucidele, îndeosebi cele cu inel etilen-oxidic, servesc la sinteza unor glucide greu accesibile pe altă cale, cum sînt de exemplu anumite amino-glucide (H. Ohle și colab., 1929—1936) sau oze cu catenă ramificată (I. F. Foster și colab., 1953) etc.

Oze nesaturate. Glicali și glicozene. Ozele nesaturate sînt derivați de anhidrificare internă cu o dublă legătură în moleculă. În cazul cînd dubla legătură apare în urma eliminării unei molecule de apă la care participă gruparea hidroxilică semiacetalică, derivații de anhidrificare poartă numele de glicali, iar în cazul cînd dubla legătură apare în altă parte a moleculei, derivații sînt numiți glicozene.

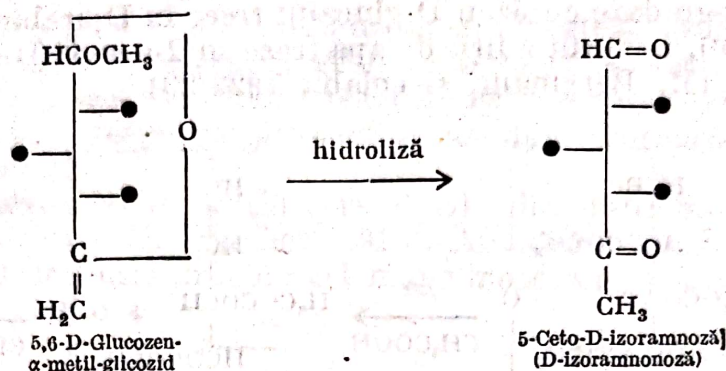
Cel mai de mult cunoscut glicial este D-glucalul, obținut prin tratarea aceto-brom-glucozei cu pulbere de Zn în acid acetic glacial, urmată de hidroliza alcalină a triacetatului de D-glucal format (E. Fischer, 1914). Prin degradare cu ozon D-glucalul trece în D-arabinoză (E. Fischer și colab., 1920), iar prin adădire de apă trece în 2-desoxi-D-glucoză (v. desoxi-glucidele) (M. Bergmann și colab., 1922/23)



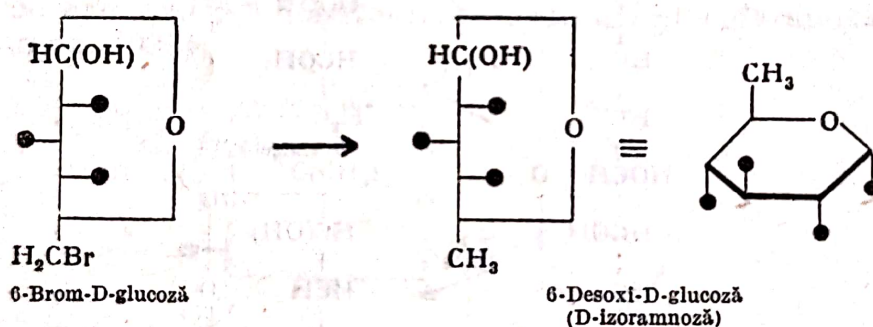
Datorită reactivității lor glicalii pot servi la sinteza unor oze greu accesibile, ca L-arabinoza, L-riboza etc.

Glicozenele se obțin mai bine sub formă de derivați prin eliminare de hidracid din halogen-acetil-glicozizi, cum este de exemplu 6-iod-2,3,4-triacetil- α -metil-D-glucozidul (B. Helferich și E. Himmen, 1929/30). Glicozenele servesc de asemenea în sinteza unor oze sau a unor derivați ai ozelor. Astfel de exemplu din α -metil-glicozidul 5,6-D-glicozenei se

obține prin hidroliză 5-ceto-D-izoramnoza (D-izoramnonoza este tratată mai jos la dicarbonil-glucide).



DESOXI-GLUCIDE. METILOZE. Desoxi-monoglucidele sînt derivați în care o grupare hidroxică a ozei este înlocuită cu hidrogen. Se cunosc diferite metode de obținere a desoxi-derivaților, ca de exemplu din glicali prin aditie de apă, după cum s-a arătat mai sus (formarea 2-desoxi-D-glucozei). Din 6-brom-D-glucoză se obține prin tratare cu pulbere de Zn în acid acetic sau cu paladiu și hidrogen substituirea bromului prin hidrogen, cu formarea 6-desoxi-D-glucozei (D-izoramnozei)



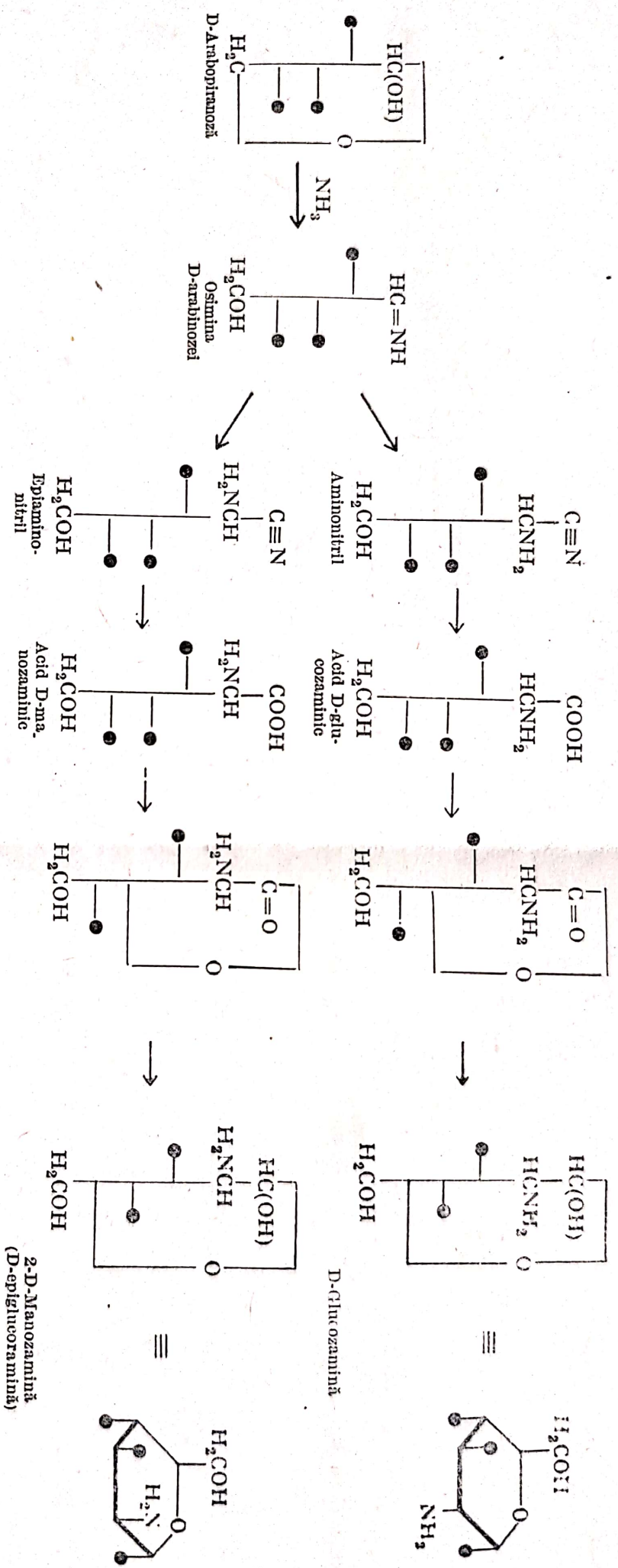
2-Desoxi-D-glucoza se obține ușor din monohidratul α-D-glucozei prin tratare cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (H. W. Diehl și H. G. Fletcher jun., 1958).

3-Desoxi-D-fructoza s-a obținut din 3-desoxi-D-izoglucozamină prin tratare cu HNO_2 (R. Kuhn și colab., 1961).

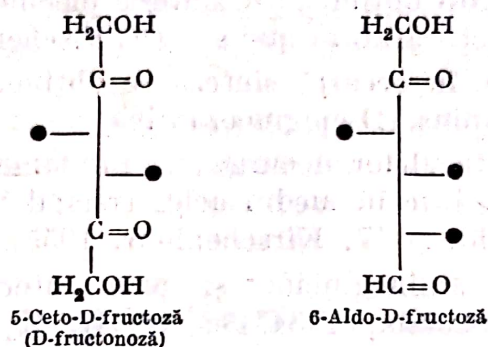
Desoxi-pentozele și desoxi-hexozele conținînd gruparea terminală $-\text{CH}_3$ poartă și numele de metiltetroze respectiv metilpentoze. Se folosește de asemenea pentru aceste desoxi-glucide denumirea generală de metiloze.

Numeroase desoxi-glucide se întîlnesc în regnul vegetal după cum este arătat la descrierea ozelor naturale (v. p. 70).

DICARBONIL-GLUCIDE. Din dicarbonil-glucide fac parte aldo-cetozele, numite osone, despre care s-a vorbit la produșii de condensare a ozelor cu fenilhidrazina. O aldo-cetoză este și 5-ceto-D-izoramnoza (D-izo-



ramnonoza) amintită mai sus. Se cunosc și dialdoze și dicetozе, dintre care cea mai bine studiată este 5-ceto-D-fructoza, numită D-fruc-



tonoză (F. Micheel și colab., 1932—1934) și 6-aldo-D-fructoza obținută din D-fructoză sub acțiunea unor acetobacterii (R. Weidenhagen și G. Barnsee, 1960).

Dicarbonil-glucide apar numai rareori în natură (v. p. 70).

AMINOGLUCIDE. Prin aminoglucide se înțeleg derivați ai ozelor în care o grupare hidroxilică este înlocuită cu gruparea $-\text{NH}_2$. Despre glucamine și osimine, care iau naștere prin înlocuirea grupării hidroxilice semiacetalice cu gruparea $-\text{NH}_2$, s-a vorbit la produșii de condensare a ozelor cu hidroxilamina. În aminoglucidele propriu-zise este înlocuită o grupare $-\text{OH}$ alcoolică cu $-\text{NH}_2$.

Cele mai importante aminoglucide, întâlnite și în natură, sînt D-glucozamina (2-amino-D-glucosa) și D-condrozamina (2-amino-D-galactoza). D-Glucozamina se poate obține prin sinteză plecînd de la D-arabinoză, în succesiunea de reacții arătată mai sus (E. Fischer și colab., 1903).

Precum se vede, în această sinteză se obține, alături de D-glucozamină și 2-D-manozamina (D-epiglucozamina).

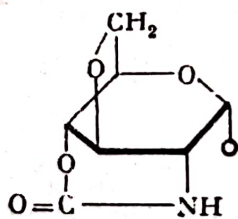
Sinteza aminoglucidelor decurge cu randament bun dacă aminonitrilul este redus catalitic în mediu acid, trecînd în acest caz direct în aminoglucidă (R. Kuhn și W. Kirschenlohr, 1955).

Se pot obține aminoglucide și prin intermediul unor epoxizi ai ozelor (H. Ohle și colab., 1934/35; W. H. Myers și G. I. Robertson, 1943).

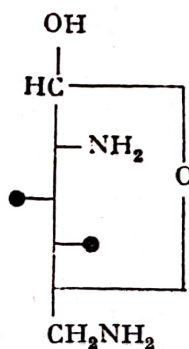
Unii derivați de aminoglucide, ca cei ai 6-amino-6-desoxi-D-glucosei prezintă acțiune anticanceroasă (E. J. Reist și colab., 1961).

Printre derivații aminoglucidelor obținuți prin sinteză în timpul din urmă se găsesc metil-[2-carboxamino-3,6-anhidro-2-desoxi]- α -D-glucopiranozil-lactona (2 $\rightarrow$ 4) (A. B. Foster și colab., 1959), fenil-2-amino-2-desoxi- β -D-glucopiranoza (C. G. Greig și colab., 1961), 1-tio-D-glucozamina (W. Meyer zu Reckendorf și W. A. Bonner, 1961) etc.

Din acidul D-glucozaminuronic a fost preparată 2,6-didesoxi-2,6-diamino-D-glucosa (H. Weidmann și H. K. Zimmerman, 1960).



Metil-[2-carboxamino-
3,6-anhidro-2-desoxi]-
 α -D-glucopiranozil-
lactona (2 $\rightarrow$ 4)



2,6-Dideoxi-
2,6-diamino-
D-glucosă

S-au obținut de asemenea în timpul din urmă prin sinteză numeroase alte aminoglucide, ca de exemplu 2-amino-2-desoxi-D-idoza și 2-amino-2-desoxi-D-taloza (R.W. Jeanloz și colab., 1961), D-allozamina, D-talozamina, D-eritrozamina (R. Kuhn și colab., 1961; E. J. Reist și colab., 1962) etc. Din seria D pot exista opt 3-amino-3-desoxi-hexoze, care sînt

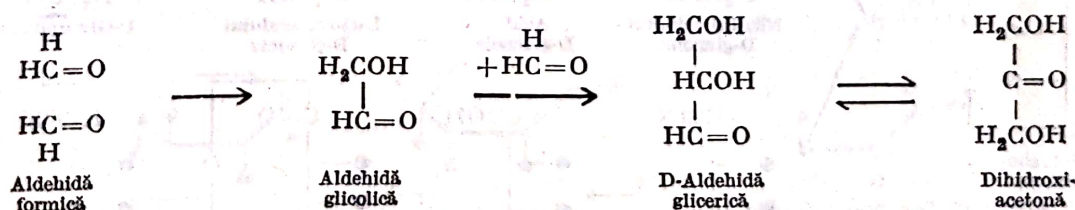
toate cunoscute, ultima sintetizată recent fiind 3-amino-3-desoxi-D-taloza (N. H. Baer, 1961).

Se întâlnesc în natură și derivați ai aminoglucidelor în care unul sau ambii atomi de hidrogen din gruparea NH_2 sînt înlocuiți cu un radical organic (v. p. 84).

Prin condensarea D-glucozaminei și a altor oze cu aminoacizi s-au obținut ca produși sintetici glicopeptide (G. S. Marks și A. Neuberg, 1961; F. Micheel și colab., 1962; N. K. Kochetkov și colab., 1962).

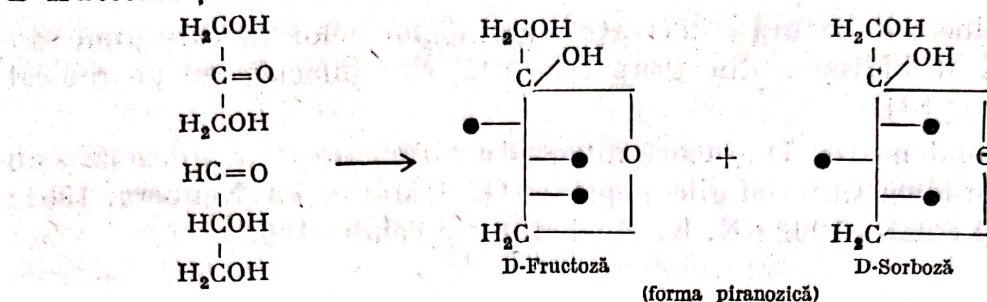
SINTEZA ȘI DEGRADAREA OZELOR *IN VITRO*

Prin condensarea aldolică sau mai exact aciloinică a aldehydei formice sub acțiunea bazelor se obține un amestec de oze. Pe această cale au fost realizate primele *sinteze* ale unor oze, mai întîi de către A. Butlerov (1861) prin tratarea trioximetilenei cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și mai tîrziu de către B. Tollens (1882), O. Loew (1886) și alții, prin tratarea aldehydei formice sau a aldehydei glicerice cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$. S-au obținut amestecuri de oze, sub forma unor siropuri dulci, care au primit denumiri diferite ca metilenitan, formoze, metoze, morfoze etc. E. Fischer (1888) a dovedit cu ajutorul reacțiilor de condensare cu fenilhidrazina, că osazonele formate derivă în primul rînd de la cetohezozele D,L-fructoză și D,L-sorboză. Alături de acestea se găsesc în cantitate mai mică și cetopentoze. Mecanismul de formare a cetozelor este probabil următorul (E. Schmitz, 1913; H. O. L. Fischer, 1936): prin condensarea a două molecule de aldehydă formică se formează mai întîi aldehyda glicolică, care se condensează în continuare cu o nouă moleculă de aldehydă formică pentru a da D-aldehyda glicerice, care se izomerizează parțial în dihidroxiacetona



Faza următoare constă în condensarea D-aldehydei glicolice cu dihidroxiacetona, ducînd la formarea de ceto-pentoze, iar condensarea D-aldehydei glicerice cu dihidroxiacetona duce la formarea cetohezozelor. De fapt prin condensarea D-aldehydei glicerice cu dihidroxiacetona în prezență de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (H.O.L. Fischer și E. Baer, 1936/37) sau în prezența

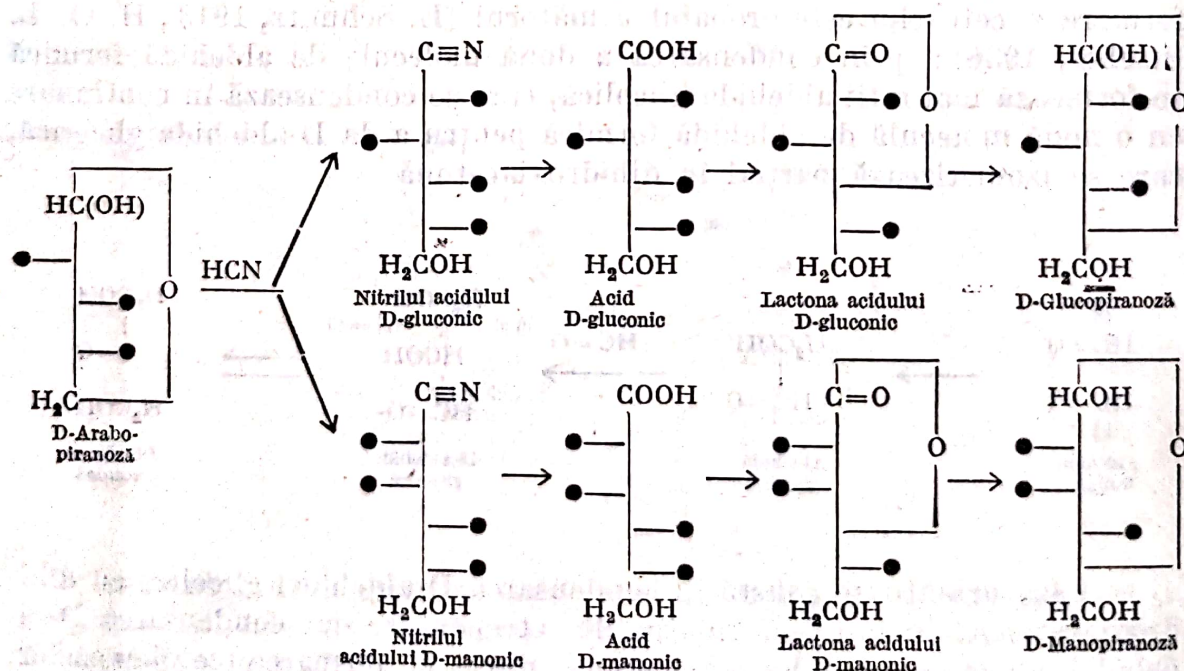
unor enzime (O. Meyerhof și colab., 1936/37) se obține un amestec de D-fructoză și D-sorboză



Cercetări mai recente (R. Mayer și L. Jäschke, 1960) au arătat că în prezență de CaCO_3 se formează din aldehida glicolică și dihidroxi-acetonă ca produs principal ribuloză, iar în prezență de CaO iau naștere prin dimerizarea aldehidei glicolice tetroze; din 2 mol tetroză se formează apoi 1 mol dihidroxiacetonă și 1 mol pentoză iar ca produși secundari hexoze.

La condensarea aldehidei formice în prezență de Ca(OH)_2 aldehida glicolică, aldehida glicerică și dihidroxiacetonă, care constituie produșii primari, reacționează apoi între ele sau din nou cu aldehida formică (E. Pfeil și H. Ruckert, 1961). Din cetoze pot lua naștere prin epimerizare aldooze, după cum s-a arătat la p. 34.

Plecând de la pentoze și hexoze se pot obține oze cu un număr mai mare de atomi de carbon, prin prelungirea catenei. Metoda cu acidul cianhidric (H. Kiliani, 1886) permite prelungirea catenei cu 1 atom de carbon. Tratând de exemplu D-arabinoza cu HCN se formează doi nitrili epimeri, care dau prin hidroliză, lactonizare și reducere D-glucoză și D-manoză

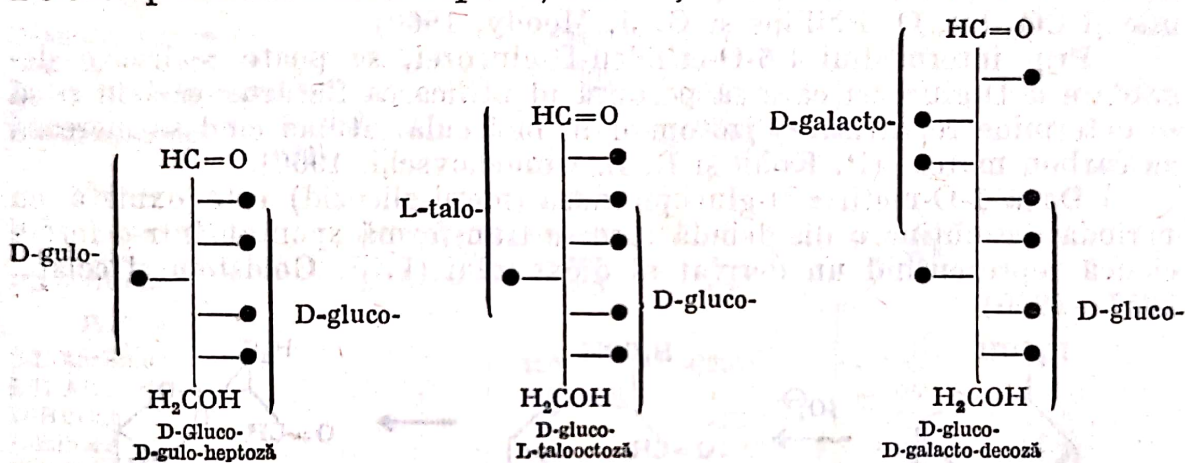


Prelungirea catenei unei oze cu un atom de carbon se mai poate realiza prin tratarea ozei cu nitrometan (J. C. Sowden și H.O.L. Fischer,

1947), iar prelungirea catenei cu 2 atomi de carbon prin tratare cu 1-nitro-2-hidroxi-etan ($\text{H}_2\text{COHCH}_2\text{NO}_2$, J. C. Sowden, 1950 ; N. K. Kochetkov și B. A. Dmitriev, 1962/63).

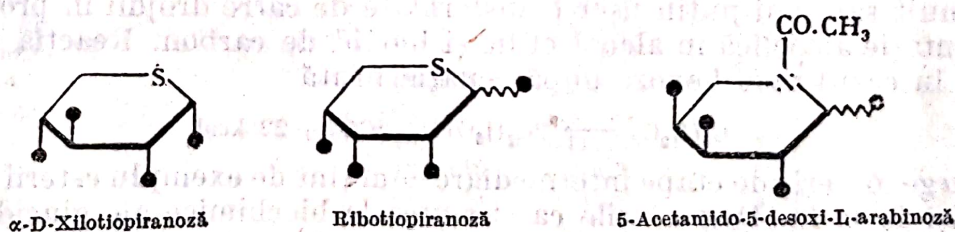
Prin aceste și încă alte metode s-au putut obține prin sinteză aldaze și cetoze cu 6, 7, 8, 9 și 10 C (hexoze, heptoze, octoze, nonoze și decoze). Din L-treoză și fosfat de dihidroxiacetone s-a obținut, în prezența enzimei, aldolaza, L-galactoheptulozo-1-fosfat și din acesta L-galactoheptuloză (J. K. N. Jones și N. K. Matheson, 1959).

În nomenclatura mai modernă ozele superioare poartă o denumire dublă, prima corespunzătoare părții din moleculă care conține atomul de carbon asimetric care determină apartenența la seria D sau L, iar cea de-a doua corespunzătoare hexozei care s-ar obține dacă se pleacă de la C_1 . De exemplu în cazul unei heptoze, octoze și decoze



Au fost preparați 5,7-O-etilidenacetali D-altro-, D-mano- și D-glucose-heptulozei prin reacția dintre 2,4-O-etiliden-D-eritroză și 1,3-dihidroxi-2-propanonă (R. Schaffer și H. S. Isbell, 1962).

Plecând de la 1,2-O-izopropiliden-5-O-tosil-D-xilofuranoză, a fost obținută α -D-xilotiopiranoza ca produs sintetic (J.C.P. Schwarz și K. C. Jule, 1961 ; T. L. Adley și L. N. Owen, 1961).



Prin sinteză au mai fost preparate ribotiopiranoza (C. J. Clayton și N. A. Hughes, 1962), 5-acetamido-5-desoxi-L-arabinoza (J. K. N. Jones și J. C. Turner, 1962) și pentozene cu o dublă legătură în nucleul piranic (N. F. Taylor și G. M. Riggs, 1963).

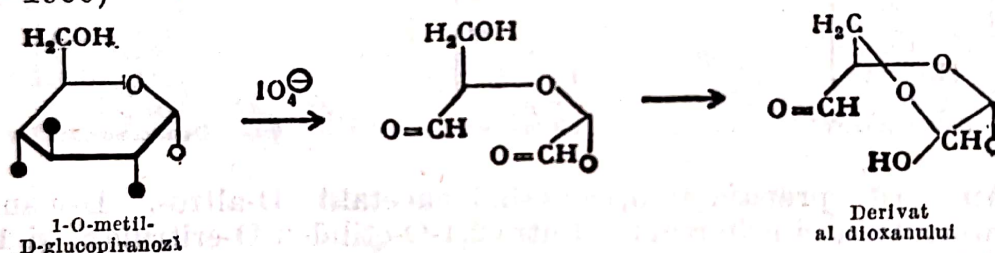
Se cunosc de asemenea numeroase metode de degradare a ozelor, ce servesc la prepararea unor oze inferioare, cât și la determinări de con-

stituție și configurație. Mecanismul acestor metode, cum este metoda A. Wohl, 1893 (saponificarea nitrililor), metoda O. Ruff, 1898 (oxidare cu H_2O_2), metoda R. A. Weerman, 1917 (degradarea amidelor acizilor aldonici), metoda E. Fischer, 1920 (scindarea cu O_3 a glicolilor), metoda E. L. Jackson și C. S. Hudson, 1937 (degradarea metil-glicozizilor cu acid periodic), metoda H. O. L. Fischer, 1953 (oxidarea mercaptalilor cu peracizi) și altele, este studiat mai îndeaproape de chimia organică. Prin aplicarea acestor metode s-au putut obține pentoze din hexoze și în unele cazuri chiar tetroze.

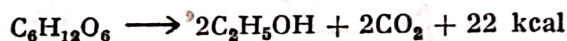
Prin oxidare cu acid periodic D-glucosa este degradată în D-xiloză, iar D-galactosa în D-arabinoză (O. Kjolberg, 1960). În soluție apoasă D-glucosa suferă la iradiere cu lumină ultravioletă o degradare cu formare de arabinoză, aldehide cu 3 și 4 atomi de carbon, formaldehidă, acid formic și CO_2 (G. O. Phillips și G. J. Moody, 1960).

Prin intermediul 4,6-O-etiliden-D-glucosei, se poate realiza o degradare a D-glucosei care să permită identificarea fiecărui carbon și să se determine repartizarea izotopilor în moleculă, atunci când se lucrează cu carbon marcat (P. Kohn și B. L. Dmuchovschi, 1960).

Dacă 1-O-metil- α -D-glucopiranoza (metil-glicozid) este oxidată cu periodat se obține o dialdehidă care se transformă spontan într-o formă ciclică reprezentând un derivat al dioxanului (I. J. Goldstein și colab., 1957–1960)



În mod analog se comportă metil-glicozizii altor monoglucide. De importanță biochimică și practică considerabilă sînt degradările ozelor sub acțiunea enzimelor din organisme superioare și din microorganisme. După cum se va arăta la descrierea diferitelor glucide, unele sînt mai mult sau mai puțin ușor transformate de către drojdii în procesul de fermentație alcoolică în alcool etilic și bioxid de carbon. Reacția care decurge în cazul unei hexoze după ecuația brută



parcurge o serie de etape intermediare cum sînt de exemplu esterii fosforici descriși la p. 44. Degradările ca și sintezele biochimice ale glucidelor vor fi analizate mai pe larg în cadrul biochimiei dinamice.

OZE ȘI DERIVAȚI ÎNTÎLNIȚI ÎN REGNUL VEGETAL

În regnul vegetal au fost găsite pînă în prezent trioze, pentoze, hexoze, heptoze, octoze și nonoze. Unele din oze apar libere în diferite organe vegetale, altele se găsesc sub formă de derivați sau constituie unități structurale ale oligo- și poliglucidelor.

În cele ce urmează sînt prezentate ozele și derivații lor întîlniți în regnul vegetal. Sînt date aci numai formulele acelor oze sau derivați ce nu au fost prezentate în capitolele anterioare (v. schemele 1—3). Aceasta privește de asemenea proprietățile fizice generale, sintezele și reacțiile chimice. Constante fizice ale ozelor sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Constante fizice ale principalelor monoglucide și derivați

Denumirea	p. t. °C	$[\alpha]_D$ (apă)	Mutarotația $[\alpha]_D$ echilibru (apă)
<i>Trioze</i>			
D-Aldehidă glicerică	sirop		+14°
L-Aldehidă glicerică	sirop		
D,L-Aldehidă glicerică, bimol.	142	inactivă	
Dihidroxiacetonă { monomol. bimol.	65—71	inactivă	
	80	inactivă	
<i>Tetroze</i>			
D-Eritroză	sirop	+1°	—14,5°
L-Eritroză	sirop	+1,3°	+23,6°
D,L-Eritroză	sirop	inactivă	
<i>Pentoze</i>			
β -L-Arabinoză	160	+202°	+105,5°
β -D-Arabinoză	159—160	—175°	—105°
D-Riboză	95	—23,1°	—23,7°
L-Riboză	87	+20,3°	+23,9°, +20,7°
D,L-Riboză	83—84	inactivă	
α -D-Xiloză	145	+93,6°	+18,8°
β -L-Xiloză	141—143	—79,3°	—18,6°
D,L-Xiloză	129—131	inactivă	
<i>Desoxi-pentoze</i>			
2-Desoxi-D-riboză	96—98	—91°	—58° (după 61 min)
<i>Hexoze</i>			
α -D-Fructoză		—63,5°	
β -D-Fructoză	102—104	—133,5°	—92,3°
α -D-Galactoză	167	+150,7°	+81,1°
β -D-Galactoză		+54,2°	+80,5°
α -L-Galactoză	163—165	—120°	—78°
D,L-Galactoză	163	inactivă	
α -D-Glucoză	146	+112,2°	+52,7°
β -D-Glucoză	148—150	+18,7°	+52,7°
α -L-Glucoză	141—143	—95,5°	—51,4°
α -D-Manoză	133	+29,3°	+14,2°
β -D-Manoză	132	—17,0°	+14,2°
β -L-Manoză	132	+14,0°	—14,0°
D-Sorboză	164		+42,9°
L-Sorboză	159—161	—43,7°	—43,4°
<i>Metiloze și metoximetiloze</i>			
D-Alometiloză	139—143, 146	—12°	—1,0° (după 85 min)
D-Boivinoză	96—98	—3,9° ($\pm 2^\circ$)	+3,9 ($\pm 2^\circ$) (după 30 min)
D-Cimaroză	92—94	+54,9° ($\pm 3^\circ$)	

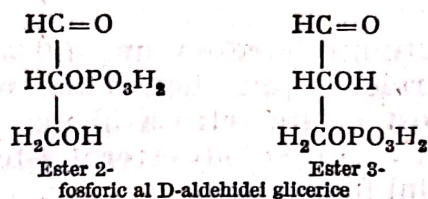
Tabela 1 (continuare)

Denumirea	D. t. °C	$[\alpha]_D$ (apă)	Mutarotația $[\alpha]_D$ echilibru (apă)
D-Diginoză	90–92		+59,8 ± 1° (după 24 h), +56,2° ± 4
D-Digitaloză	106–119		+106° (17 ore), +115,4° (±2°), +61,2 (±2°)
Digitoxoză	108–110		+43,6° (după 7 s) +50,2° (după 1 h)
α-D-Fucoză	140–145	+127°	+76,3°
α-L-Fucoză	145	–124,1°	–76,4°
D,L-Fucoză	161	inactivă	
D-Glucometiloză	139–140	+30° + 107° (metanol)	
D-Gulometiloză	130–131	–42,3	–38,0°
D-Izoramnoză	139–146	+29,1° +31,5°	
D-Oleandroză	62–63	–12,5° ± 0,5°	
L-Oleandroză	62–63	+12 ± 2°	
D-Ramnoză			
α-L-Ramnoză	93–94 monohidr.	–8,25° +8,9°	
	122–126 anhidru	+91°	
β-L-Ramnoză	123,5–124,5	+38,4°	+8,9°
D,L-Ramnoză	151,5–153	inactivă	
D-Sarmentoză	78–79		+15,8° (după 24 h)
D-Tevetoză	110–120	+23,2°	+35,4° (±1°) (după 7 h)
L-Tevetoză	126,5–129	–49,6° (±1)	–36,9° (±1°) (după 5 h)
<i>Hepioze</i>			
D-Manoheptuloză	182		+29,4°
Sedoheptuloză	amorfă	+2°	+3°
<i>Octoze</i>			
D-Glicero-D-manooctuloză	169–170		
<i>Acizi aldonici și uronici</i>			
Acid D-arabinoic		+18,65°	+48,6° (după 2 zile)
Acid L-arabinoic	111–116	–9,8°	–41,7° (după 21 zile)
Acid α-D-galacturonic	156–159	+107°	+55,6°
Acid β-D "	160	+27,0°	+55,3°
Acid β-D-glucuronic	154–156	+11,7°	+36,26° (după 2 h)
Acid α-D-manuronic (hidrat)	120–130	+16,0	–6,1°
Acid β-D-manuronic (hemihidrat)	165–167	–47,9°	–23,9° (după 12 h)
<i>Acizi zaharici</i>			
Acid zaharic	125–126	+6,9°	+20,9°
Acid mucic	213–214		
<i>Metoxiglucide</i>			
6-O-metil-D-galactoză	128	+114°	+77°
2-O-metil-D-xiloză	132–133	–23,9°	+35,9°
<i>Aminoglucide</i>			
α-D-Condrozamină (clorhidrat)	182	+125°	+98° (apă–HCl)
β-D-Condrozamină (clorhidrat)	187	+44,5°	+80° (apă–HCl)
α-D-Glucozamină	88	+100°	+47,5°
α-D- " (clorhidrat)			+72,5°
β-D-Glucozamină	110–111	+28°	+47,5°
β-D- " (clorhidrat)		+25°	+72,5°

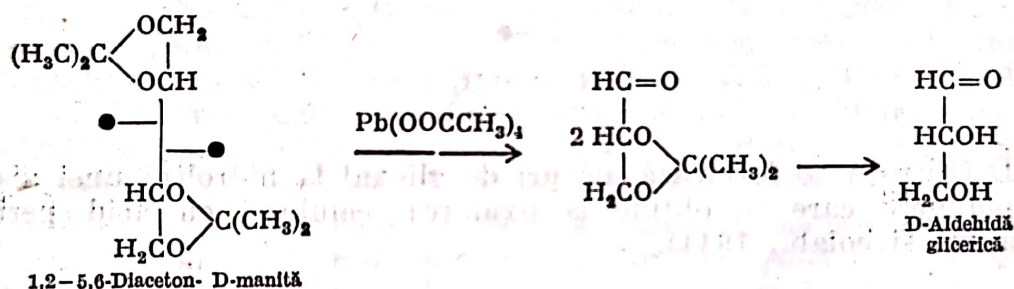
Ozele și derivații lor sînt grupați după numărul atomilor de carbon din moleculă.

OZE CU 3 ATOMI DE CARBON. TRIOZE

D-Aldehida glicerică se găsește în regnul vegetal sub formă de ester 2- și 3- fosforic, constituind sub această formă produși intermediari în transformările biochimice ale ozelor.



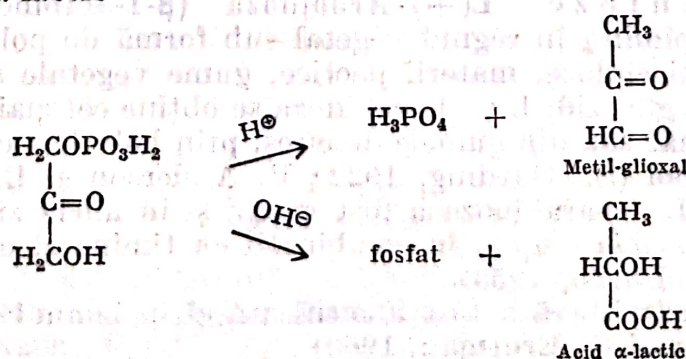
D-Aldehida glicerică se poate obține sintetic din 1,2-5,6-diaceton-D-manită prin scindare cu tetraacetat de Pb, sau în mod analog din 1,2-5,6-tetrabenzoil-D-manită (P. Brigl și H. Gruner, 1933)



Prin oxidarea glicerolului cu brom în prezență de Na_2CO_3 sau cu HNO_3 diluat se obține un amestec format din aldehydă glicerică racemică și dihidroxiacetona, numit gliceroză.

D-Aldehida glicerică este în stare pură un sirop cu gust dulce. Numai forma racemică se obține sub formă cristalină ca monomer care se dimerizează ușor.

Dihidroxiacetona apare în regnul vegetal, ca și D-aldehida glicerică, ca ester fosforic în transformările biochimice ale ozelor (M. Calvin și P. Massini, 1952). Esterul monofosforic este puțin stabil, el se scindează în mediu slab acid în acid fosforic și metil-glioxal, iar în mediu bazic în fosfat și acid α -lactic

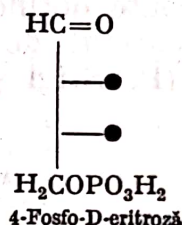


Dihidroxiacetona se obține cel mai convenabil prin fermentarea oxidativă a glicerolului cu *bacterium xilinum* (bacteria sorbozei) (G. Bertrand, 1898). Formează cristale monomere, care se dimerizează ușor. Dihidroxiacetona este mai greu fermentescibilă decât D-aldehida glicerică. Gustul ei este dulce.

OZE CU 4 ATOMI DE CARBON. TETROZE

In vitro au fost obținute tetroze (cum sînt aldozele D- și L-eritroza, D- și L-treoză și L-eritruloza) prin degradarea pentozelor și hexozelor, dar în natură nu au fost găsite tetroze libere.

După M. Calvin și colab. (1950) esterul 4-fosforic al D-eritrozei ar constitui o verigă în ciclul fotosintezei.



D-Eritroza se formează alături de glioxal la hidroliza unei dialdehide polimere care se obține la oxidarea celulozei cu acid periodic (G. Jayme și colab., 1944).

OZE CU 5 ATOMI DE CARBON. PENTOZE. DESOXIPENTOZE

PENTOZE, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. În regnul vegetal pentozele apar libere numai în cantități mici, în frunzele plantelor (W. A. Davis și G. C. Sawyer, 1914). Ele sînt în schimb foarte răspîndite sub formă de poliglucide, glicozizi, esteri și ca unități structurale ale acizilor nucleici, cît și ale unor enzime și vitamine.

Pentozele nu sînt fermentate de către drojdie, dar sînt degradate de către alte microorganisme și sînt asimilate de către drojdia sălbatică *Torula utilis*.

Aldopentoză. L(+)-Arabinoza (β -1-arabinoza, pectinoza) este foarte răspîndită în regnul vegetal sub formă de poliglucidă în arabanele din hemiceluloze, materii pectice, gume vegetale și mucilagii, cît și sub formă de glicozid. L(+)-arabinoza se obține cel mai bine din tăiteii de sfeclă de zahăr sau din gumele de cireș, prin hidroliză cu H_2SO_4 și precipitare cu alcool (S. Harding, 1922; E. Anderson și L. Sands, 1928).

Mai nou L(+)-arabinoza a fost găsită și în nucleozizii din buretele de mare *Cryptotethia crypta*, în combinații cu timină și uracil (W. Bergmann și D. F. Burke, 1955).

L-Arabinoza liberă a fost identificată și în lemnul multor conifere (A. B. Anderson și H. Erdtman, 1960).

Se pare că L(+)-arabinoza se formează în plante din D-galactoză prin oxidarea acesteia în acid D-galacturonic urmată de decarboxilare.

D(—)-Arabinoza (β -D-arabinoza, aloinoza) apare în natură mult mai rar decât L(+)-arabinoza. Ea constituie componentul glucidic al glicozidului aloina și al altor glicozizi înrudiți din *Aloë speciosa* și *ferox* (E. Léger, 1910). A fost identificată și în lipidele din bacilul tuberculozei (M. Maxim, 1930).

D(—)-Arabinoza a fost obținută din D-glucoză prin degradare la gruparea aldehydică (G. Zemlén și D. Kiss, 1927) și prin oxidarea D-glucosaminei (J. Matsushima și M. Ogawa, 1957).

Recent au fost stabiliți parametrii și localizarea atomilor de hidrogen în β -arabinoză (A. Hordvik, 1961).

D(—)-Riboza (carnosa) este un component al acizilor ribonucleici și al ribonucleozizilor cât și al unor enzime și vitamine, fiind astfel o oză de mare importanță fiziologică. În acizii ribonucleici D(—)-riboza apare sub formă furanozică.

D(—)-Riboza se poate obține prin hidroliza acidă a acizilor ribonucleici (H. E. Braedereck, 1938), prin oxidarea D-arabinalului cu acid perbenzoic (P. Karrer, 1935) sau prin metode mai speciale (J. C. Sowden, 1950). D(—)-riboza a fost obținută și din D-glucoză (D. C. C. Smith, 1955).

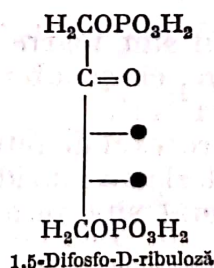
Prin tratarea derivaților benzoilați ai D-ribopiranozei cu acid fluorhidric se poate obține o transformare în derivați benzoilați ai D-ribofuranoei (Ch. Pedersen și H. G. Fletcher, 1960).

D(+)-Xiloza (zahăr de lemn) este foarte răspândită în regnul vegetal sub formă de poliglucide numite xilani. În cantități mici D(+)-xiloza a fost găsită și liberă în unele plante (Sh. Komatsu și I. Sasaoka, 1927). Ea este un component al diglucidei primveroza (v. p. 91) și se găsește în *Daviesia latifolia* sub formă de dibenzoil-glucoxiloză (F. B. Power și A. H. Salway, 1914).

D(+)-Xiloza se obține prin hidroliza acidă a xilanilor din paie, coceni de porumb sau alte materiale vegetale bogate în xilani.

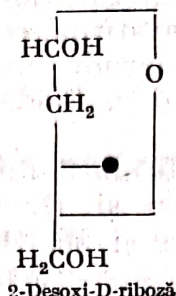
Prin oxidare energetică D(+)-xiloza trece în acid trihidroxiglutaric.

Cetopentoză. Sub formă de ester 1,5-fosforic, **D-ribuloza** (D-arabo-cetoza) are un rol important în procesul de fotosinteză, ca substanță care fixează CO_2 din atmosferă (M. Calvin și colab., 1950).



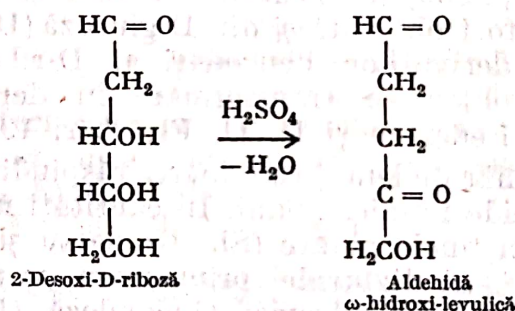
Sub formă de ester 5-fosforic, și 1,5-difosforic, D-ribuloza constituie probabil un produs intermediar în formarea *in vivo* a D-ribozei din D-glucoză (A. A. Benson, 1951).

DESOXI-PENTOZE. **2-Desoxi-D-riboza**, numită și timinoza sau 2-ribo-desoza, este un component al acizilor desoxiribonucleici și în consecință,



ca și D-riboza, are mare importanță fiziologică (P. A. Levene și colab., 1929; W. Klein, 1939). Ea se găsește în acizii desoxiribonucleici sub formă furanozică.

Sub acțiunea acizilor 2-desoxi-D-riboza este transformată în aldehydă ω -hidroxi-levulică (deosebire de D-riboză și alte pentoze; vezi transformările ozelor sub acțiunea acizilor)



2-Desoxi-D-riboza, se poate obține sintetic prin oxidarea D-arabinului (I. Meisenheimer, 1927) sau prin alte metode (E. Hardegger, 1957). Din *Lactobacillus leichmanii* a fost obținut un extract enzimatic care determină transferul grupei desoxiribozil (A. Minghetti, 1959).

OZE CU 6 ATOMI DE CARBON. HEXOZE ȘI METILOZE (METILPENTOZE)

Oze cu 6 atomi de carbon sînt foarte răspîndite în regnul vegetal. Ele se găsesc în plante atît libere, cît și sub formă de oligoglucide, poliglucide, glicozizi, esteri și alți derivați.

Hexozele se formează în procesul de fotosinteză și constituie substanțele de plecare în biosinteza celorlalte glucide și a altor substanțe.

Hexozele din regnul vegetal sînt fermentate de către drojdie mai ușor sau mai greu.

HEXOZE. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. În natură se întîlnesc în primul rînd aldo- și ceto-hexoze. **Aldohexoze.** Prin răspîndirea în natură și datorită rolului lor fiziologic, aldohexozele sînt cele mai importante oze naturale.

D-Glucoza (zahărul de struguri, dextroza), izolată pentru prima dată de A. S. Marggraf (sec. XVIII) din stafide, se găsește liberă, în cantitate mică în toate organele plantelor, în cantitate mai mare apare în fructele coapte. Conținutul în glucoză liberă variază mult cu temperatura și intensitatea luminoasă la care este expusă planta. În majoritatea cazurilor glucoza liberă este însoțită de alte hexoze libere, în primul rând de D-fructoză. Datorită prezenței în strugurii copti, din care se poate obține sub formă cristalină prin concentrarea mustului, D-glucoza poartă și numele de zahăr de struguri. Mustul de struguri a fost utilizat ca îndulcitor pentru alimente încă de popoarele din antichitate. Liberă D-glucoza se găsește în amestec cu D-fructoza în mierea de albine.

În cantități foarte mari D-glucoza se găsește sub formă de poliglucidă, în primul rând în celuloză și amidon, fiind astfel cea mai răspândită substanță organică naturală. Ea apare frecvent sub formă de oligoglucidă, de ester și alți derivați, în toate cazurile ca D-glucopiranoză.

D-Glucoza este ușor solubilă în apă, mai puțin solubilă în solvenți organici apoși și greu solubilă în solvenți organici.

Din soluții apoase mai diluate cristalizează α -D-glucoza ca monohidrat, sub formă de foițe sau plăci, care pierde apă prin încălzire la 60°C. Din soluții apoase concentrate sau din alcool apos se obține α -D-glucoza anhidră, ca masă compactă. Prin precipitare din soluție apoasă cu alcool-amoniacal sau cu acid acetic glacial se obține β -D-glucoza, puțin stabilă, pe care chiar urme de apă o transformă în forma α (E.F. Armstrong, 1903; R. Behrend și P. Roth, 1904). D-glucoza formează din soluție acetono-apoasă cristale rombice cu dimensiunile celulei elementare $a = 9,29 \pm 0,05$, $b = 12,65 \pm 0,03$, $c = 6,70 \pm 0,03 \text{ \AA}$ (W. G. Ferrier, 1960).

α -D-Glucoza este puternic dextrogiră, motiv pentru care era numită mai de mult dextroză. Soluțiile apoase prezintă fenomenul de mutarotație.

Prin încălzire peste punctul de topire D-glucoza pierde o moleculă de apă trecând într-o anhidridă, $C_6H_{10}O_5$.

Ca săruri minerale D-glucoza formează combinații moleculare, ca de exemplu $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$ (V. I. Șarkov și V. Gushavina, 1958). Sărurile de calciu (zaharatele de Ca) sînt puțin solubile în apă.

D-Glucoza este mai puțin dulce decît zaharoza (v. tabela 2).

Cu privire la gustul dulce al glucidelor este interesantă constatarea că există diferențe între formele α și β ale unei monoglucide. Formele α ale D-glucozei, D-galactozei și D-fructozei sînt mai dulci decît formele β (R. M. Pangborn și G. C. Gee, 1961).

Reacțiile caracteristice și derivații D-glucozei au fost descriși în capitolele anterioare. D-Glucoza este ușor fermentescibilă.

În laborator D-glucoza se obține cel mai comod prin hîrdoliza zaharozei cu HCl în mediu alcool-apos. Industrial ea se prepară din amidon de cartofi sau de porumb prin hidroliză.

Prin fotosinteză într-o atmosferă de $^{14}CO_2$ s-a obținut D-glucoză marcată (O. D. Rîkov, 1960).

D-Glucoza are mare importanță fiziologică și pentru organismele animale.

L - Glucoza a fost semnalată liberă în frunzele de *Grindelia robusta* (F. B. Power și F. Tutin, 1906) și formează împreună cu D-glucoza componentul glucidic al glicozidului capsularina (vol. II) (H. Saha și K. N. Choudhury, 1922).

D(+) - Galactoza, obținută mai întâi din lactoză (H. Fudakovski, 1876), a fost semnalată în stare liberă în cantitate foarte mică, de exemplu, în fructele de *Hedera helix*; existența ei în stare liberă în natură nu este totuși dovedită. Ea se găsește însă mult răspândită ca și component al unor oligoglucide, poliglucide, glicozizi și lipide complexe, în toate cazurile ca piranoză (K. Hayashi, 1948; J. Sundman și colab., 1951; E. L. Hirst și colab., 1951).

D-Galactoza este solubilă în apă și puțin solubilă în solvenți organici. Gustul ei este mai puțin dulce decât cel al D-glucozei (tabela 2).

Tabela 2

Gustul dulce relativ al unor monoglucide, oligoglucide și hexoli pentru om (C. F. Walton, 1926)
(în raport cu zaharoza)

D-Fructoză	1,0—1,5	D-Sorbită	0,48
Zaharoză	1	D-Manită	0,45
Zahăr invertit	0,8—0,9	Dulcită	0,41
Maltoză	0,6	D-Galactoză	0,33
D-Glucoză	0,5—0,6	Lactoză	0,27

Gustul dulce pentru albine (V. Frisch, 1928)

dulci		nu sînt dulci	
D-Fructoză	} monoglucide	Dulcită	} hexoli
D-Glucoză		D-Manită	
		D-Sorbită	
Maltoză	} diglucide	L-Arabinoză	} pentoze
Melibioză		D-Xiloză	
Trehaloză		L-Ramnoză	} metilpentoză
Zaharoză			
Melicitoză	} triglucidă	D-Manoză	} hexoze
		D-Sorboză	
		Celobioză	} diglucide
		Lactoză	
		Rafinoză	} triglucidă

Din soluție apoasă cristalizează α -D-galactoza cu 1 mol apă, iar din alcool sub formă anhidră. Soluțiile apoase prezintă fenomenul de muta-
rotație. După stabilirea echilibrului forma β poate fi precipitată cu alcool.

D-Galactoza este fermentată de drojdie de fermentație joasă, dar mult mai încet decât D-glucoza, D-manoza și D-fructoza. Drojdia de fermentație înaltă și alte *Saccharomyces* nu atacă D-galactoza.

Prepararea D-galactozei se face cel mai comod prin hidroliza lactozei cu H_2SO_4 diluat la cald. La neutralizare cu carbonat cristalizează mai întâi

D-galactoză, deoarece D-glucoza care apare în urma hidrolizei este mai ușor solubilă în apă. După această metodă D-galactoză a fost obținută din zahărul de lapte pentru prima dată de L. Pasteur (1856).

L(—)-Galactoză apare mai rar în regnul vegetal. A fost găsită sub formă de poliglucidă în mucilagiile din semințele de in (E. Anderson, 1933) și în agar (v.p. 167).

L-Galactoză nu este fermentescibilă, ceea ce permite separarea ei de ozele fermentescibile.

D,L-Galactoză, sub formă de racemat, a fost semnalată în literatura mai veche în unele poliglucide, ca cele din drogul japonez *Hori* (K. Oshima și B. Tollen, 1901) și din unele gume vegetale (E. O. v. Lippmann, 1922). Cercetări mai noi nu au confirmat existența racematului în gume vegetale, în schimb D,L-galactoză a fost obținută din poliglucidele unor alge marine (K. Hayashi, 1948; W. A. P. Black și W. J. Cornhill, 1954).

D-Manoză (seminoza, carubinoza), contrar unor date mai vechi (J. Flatau, 1898; T. H. Easterfield, 1903), nu pare să existe liberă în natură. Sub formă de poliglucidă (manani, p. 163), D-manoză se găsește în multe fructe, semințe, tubercule, rădăcini și părți lemnoase ale plantelor. D-Manoză se găsește și în poliglucide din microorganisme (R. J. Anderson și colab., 1940; G. G. Freeman, 1942).

Solubilitatea D-manozei este asemănătoare celei a D-glucozei. Soluțiile apoase proaspăt preparate de β -D-manoză sînt slab levogire, iar după stabilirea echilibrului cu forma α soluția este slab dextrogiră (v. tabela 1).

D-Manoză este ușor fermentescibilă. Izolarea D-manozei se face cel mai comod din mananii nucii de fildes (fructul palmierului sud-american *Phytelephas macrocarpa*), prin hidroliză acidă și tratarea hidrolizatului cu acid acetic glacial.

Cetohexoze. Dintre cetohexoze se găsește în condiții normale în organismele vegetale numai D-fructoză.

D(—)-Fructoză (zahărul de fructe, levuloza) apare liberă în multe organe vegetale, de obicei alături de D-glucoză și zaharoză. În cantitate mai mare D-fructoză se găsește în fructele dulci, motiv pentru care a fost numită și zahăr de fructe. Îndeosebi bogate în D-fructoză sînt merele și roșiile coapte. În mierea de albine D-fructoză depășește de obicei cantitativ D-glucoza. D-Fructoză se mai găsește în regnul vegetal în oligoglucide și sub formă de poliglucide (fructani).

În stare liberă D-fructoză apare ca fructopiranoză, iar în ozide ca fructofuranoză.

Din soluție apoasă cristalizează β -D-fructoză cu 1/2 sau 1 mol apă, iar din alcool sub formă anhidră. Soluțiile apoase sînt puternic levogire, D-fructoză purtînd din această cauză și denumirea de levuloză. Soluțiile apoase prezintă fenomenul de mutarotație.

Solubilitatea D-fructozei este asemănătoare celei a D-glucozei, ea cristalizează însă mai greu decît D-glucoza.

Cu Ca(OH)_2 D-fructoză formează săruri (zaharați), mai greu solubile decît cele ale D-glucozei.

D-Fructoza este cea mai dulce glucidă. Drojdia fermentează D-fructoza tot atât de ușor ca și D-glucioza.

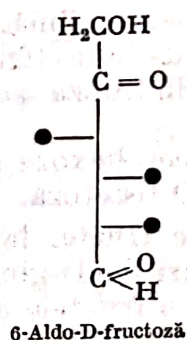
Cu randament de 90 % D-fructoza a fost obținută prin reducerea D-glucosei în sorbită și oxidarea enzimatică a acesteia (J. A. Muntz și R. E. Carroll, 1960).

L-Sorboza este o cetohezoză care nu se găsește în mod normal în regnul vegetal, se formează însă în unele fructe ce conțin D-sorbită ca *Sorbus aucuparia*, în urma unei fermentări oxidative a acesteia de către *bacterium xylinum* (bacteria sorbozei) (J. Pelouse, 1852; J. Boussingault, 1872). L-Sorboza a fost obținută din substanțele pectice din coaja fructelor de *Passiflora edulis* (C. M. Martin și F. H. Reuter, 1949), L-Sorboza poate servi la sinteza acidului ascorbic (vitaminei C).

D-Piscoza (pseudofructoza, D-aluloza), obținută pentru prima dată din D-glucioză (C. A. Lobry de Bruyn și W. A. van Eckenstein, 1896), a fost găsită în melasa de sfeclă de zahăr (F. W. Zerban și L. Salter, 1942).

D-Tagatoza, preparată mai întâi din D-galactoză (C. A. Lobry de Bruyn și W. A. van Eckenstein, 1896), a fost găsită printre produșii de hidroliză a gumelor din *Sterculia setigera* (E. L. Hirst și colab., 1949) și în lichenii *Rocella linearis* (B. Lindberg, 1955).

Aldo-cetohezoze. Aldo-cetohezoze nu se întâlnesc decât în mod excepțional în natură. S-a găsit recent că *Acetobacter suboxydans*, var. *muciparum*, produce în mediul de cultură conținând D-fructoză, o glucidă dicarbonilată, 6-aldo-D-fructoza (R. Weidenhagen și G. Bernsee,



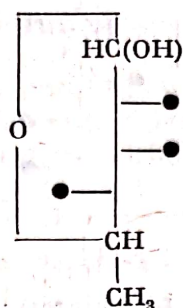
1960). 6-Aldo-D-fructoza reduce soluția Fehling la rece. Nu prezintă fenomenul de mutarotație.

METILPENTOZE (METILOZE, DESOXI-HEXOZE). După cum s-a arătat la p. 54, metilpentozele sau metilozele sînt desoxi-hexoze cu gruparea $-\text{CH}_3$ terminală. Ele constituie o grupă de oze mult răspîndite în regnul vegetal.

D - Izoramnoza (6 - desoxi - D - glucioza), numită și D-glucometiloză sau D-chinovoza (formula la p. 54), se găsește în glicozidul numit chinovit sau chinorozid care însoțește alcaloizii din coaja de china (E. Fischer și C. Liebermann, 1893) și în rășina de jalapa din *Ipomoea jalapa* și *purga* (E. Votoček, 1902, 1911).

D-Izoramnoza se obține din chinovit prin hidroliză acidă, alături de alcool etilic. Gustul ei este net dulce.

L-Ramnoza (L-manometiloza) se găsește mult răspândită în regnul vegetal sub formă de glicozid, îndeosebi ca antociani și flavon-glicozizi. Apare de asemenea în hesperidine, saponine, mucilagii și gume vegetale,



L-Ramnopiranoză

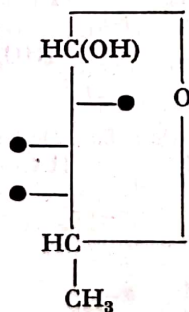
din care se obține prin hidroliză (K. J. Björkquist și L. Jörgensen, 1952 ; G. Pon și A. M. Staub, 1952). În cantitate mică a fost găsită și în vin (E. Schaffer și E. Arbenz, 1914). În toate cazurile se găsește ca piranoză.

Din soluție apoasă cristalizează α -L-ramnoza hidratată, sub formă de ace higroscopice. Soluțiile apoase prezintă fenomenul de mutarotație. L-Ramnoza este ușor solubilă în alcool, greu solubilă în eter.

L-Ramnoza nu este fermentată de către drojdie.

D-Ramnoza nu a fost găsită în natură, dar s-a obținut prin sinteză (W. T. Haskins și colab., 1946 ; W. W. Zorbach și C. O. Tio, 1961).

D-Fucoza (D(+)-galactometiloza, rodeoza), descoperită de E. Votoček (1900), este sub formă piranozică un component al glicozizilor convolvulină, jalapină, turpeteină și cheirosid A. (E. Votoček și colab., 1906/1907,



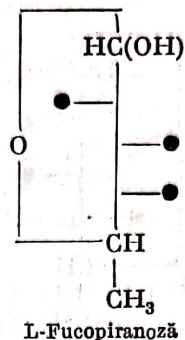
D-Fucopiranoză

1930 ; N. M. Shah și colab., 1950). A mai fost obținută și din saponine de *Gypsophila* (A. Jermstad și T. Waaler, 1953). În soluție apoasă prezintă fenomenul de mutarotație. Este puțin solubilă în alcool.

D-Fucoza se obține prin hidroliza acidă a glicozizilor amintiți. Ea nu este fermentată de către drojdie.

D-Fucoza și D-izoramnoza (D-chinovoza) au fost obținute prin sinteză (N. K. Cochetkov și colab., 1961).

L-Fucoza (L(—)-galactometiloza), sub forma piranozică a fost izolată de către B. Tollens și colab. (1892—1904), prin hidroliza poliglucidelor din algele brune *Fucus*. Aci, ca și în alte alge marine, de asemenea în guma

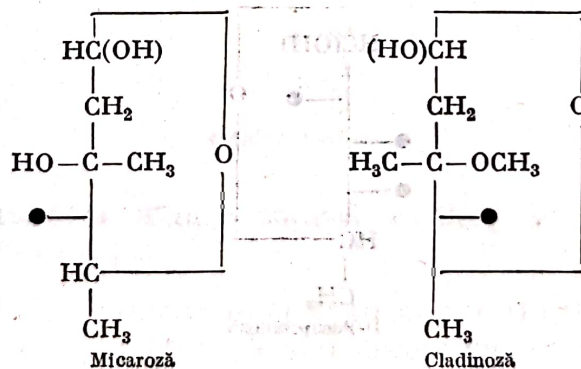


de tragant și în fibrele de cânepă, L-fucoza se găsește sub formă de poliglucidă (fucozan), (A. E. Cashmore, 1927 ; Ch. Sannicé, 1950 ; E. T. Dewar, 1954 ; S. Mukherjee și H. C. Srivastava, 1955). Tot sub această formă a fost găsită în hemicelulozele din semințele de *Vicia faba* (S. Kawamura și T. Narasaki, 1958), iar sub formă de glicozid în glicozizi din *Strophanthus* (I. Schmutz și T. Reichstein, 1947).

Din soluție apoasă cristalizează α -L-fucoza sub formă de ace fine. Soluțiile apoase prezintă fenomenul de mutarotație.

L-Fucoza și L-rannoza și glucide O-metilate au fost găsite și printre glucidele din solul arabil, fiind probabil de origine microbiană (R. B. Duff, 1952, 1955).

Micaroză, component al antibioticelor carbomicina și foromacidina, este o 2-desoxi-3-metil-metiloză (P. P. Regna și colab., 1953 ; R. Corbaz și colab., 1956 ; A. B. Foster și colab., 1962 ; H. Grisebach și W. Hofheinz, 1962), iar **cladinoză**, obținută prin hidroliza antibioticului



eritromicina este o 3-metil-3-metoxi-metiloză (E. H. Flynn și colab., 1954 ; P. E. Wiley și O. Weaver, 1955/56). Micaroză a fost obținută și prin sinteză (F. Korte și colab., 1962 ; D. M. Lemal și colab., 1962).

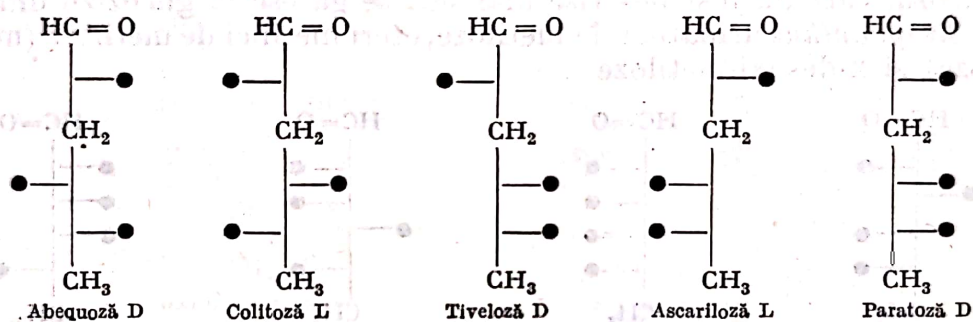
DIDESOXI-HEXOZE. În produșii de hidroliză a poliglucidelor din bacterii au fost găsite pînă în prezent patru 3,6-didesoxi-hexoze corespunzătoare formulei generale $C_6H_{12}O_4$. Astfel din lipopoliglucidele bacteriilor gram-

negative *Solomonella typhi* (0 901) și *abortus equi*, au fost izolate două 3,6-didesoxi-hexoze, numite **tiveloza** și **abequoza** (O. Westphal și colab., 1953). Din alte bacterii au fost izolate 3,6-didesoxi-hexozele **paratoza** și **colitoza** (O. Lüderitz și colab., 1958; D. A. L. Davies și colab., 1958).

Toate cele patru 3,6-didesoxi-hexoze menționate au fost găsite în poliglucidele din enterobacterii (O. Westphal, 1960).

Recent a fost izolată din poliglucidele de *Pasteurella pseudotuberculosis* de D. A. L. Davies (1961) 3,6-didesoxi-hexoza numită **ascariloza**, care a fost găsită mai întâi în membranele celulare ale ouălor viermilor *Ascaris* (C. Fouquey și colab., 1957/58; A. P. Mac Lennan și D. A. L. Davies, 1960).

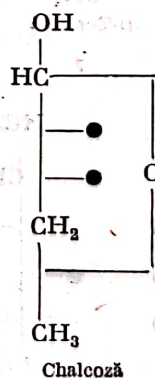
Abequoza este o 3,6-didesoxi-D-xilo-hexoză, ascariloza este o 3,6-didesoxi-L-arabino-hexoză, colitoza este o 3,6-didesoxi-L-xilo-hexoză, paratoza este o 3,6-didesoxi-D-ribo-hexoză și tiveloza este o 3,6-didesoxi-D-arabino-hexoză



Abequoza, colitoza, tiveloza și ascariloza au fost obținute și prin sinteză (C. Fouquey și colab., 1958).

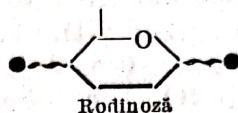
Separarea acestor 3,6-dideoxy-hexoze se realizează cel mai bine prin cromatografierea pe hîrtie sau prin electroforeză pe hîrtie în soluție tamponată cu borați (A. B. Foster, 1952). Viteza de migrare cromatografică a 3,6-dideoxy-hexozelor este relativ mare.

Prin degradarea antibioticului chalcomicina s-a obținut 3-metoxi-4,6-dideoxy-hexoza numită **chalcoza** (P. W. Woo și colab., 1961).



Dideoxy-hexoze, ca de exemplu 3,6-dideoxy-D-galactoza, au fost obținute și prin sinteză (H. Zinner și colab., 1962).

Componenta glucidică a glicozidului γ -rodomicina este 2,3,6-tri-desoxi-hexoza numită rodinoză (H. Brockmann și T. Waehneltd, 1963)



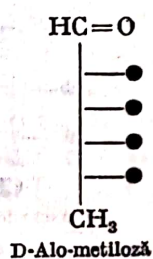
METILOZE DIN GLICOZIZII DE DIGITALIS ȘI STROPHANTHUS. La forma-rea glicozizilor din *Digitalis* și *Strophanthus* participă numeroase metiloze, dintre care cele mai multe nu se întâlnesc în alte locuri. Printre aceste metiloze se găsesc și eteri mono-metilici, deci oze cu 7 atomi de carbon.

Prima metiloză cunoscută din această grupă a fost digitoxoza, găsită de H. Kiliani (1892, 1898) în hidrolizatele acide ale glicozizilor din *Digitalis*. Digitoxoza este ușor solubilă în apă și alcool.

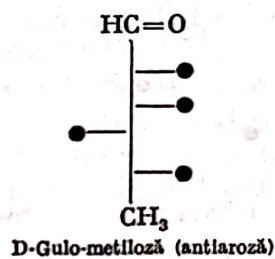
În afară de D-fucoză, D-izoramnoză (D-chinovoza), L-ramnoză și L-fucoză, care au fost descrise mai sus, se găsesc în glicozizii din *Digitalis* și *Strophanthus* următoarele metiloze, eteri metilici de metiloze (metoxi-metiloze) și 2-desoxi-metiloze



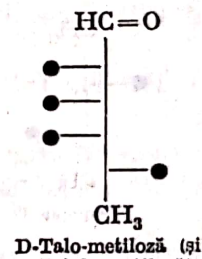
1



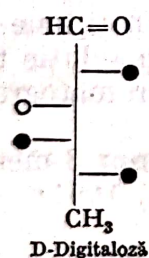
2



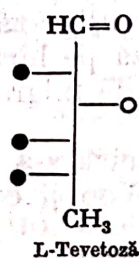
3



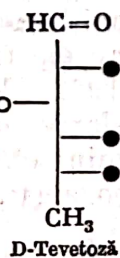
4



5



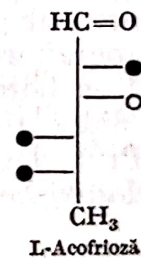
6



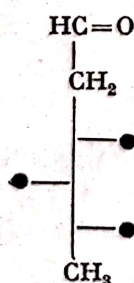
7



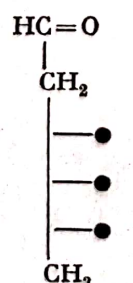
8



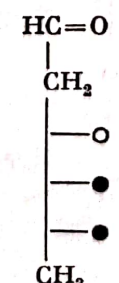
9



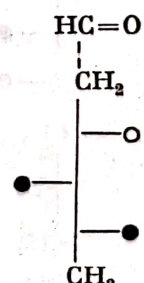
10



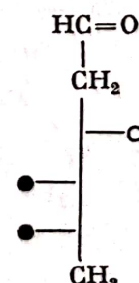
11



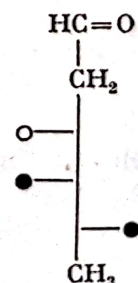
12



13



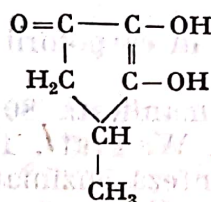
14



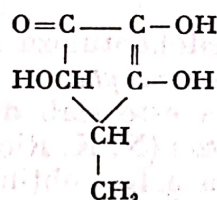
15

1. R. Rees și colab. (1961). 2. T. Reichstein și colab. (1949, 1952). 3. K. Doebel și colab. (1948); J. A. Moore și colab. (1954). 4. J. Schmutz (1948). 5. T. Reichstein și colab. (1946, 1951 — 1955). 6. M. Frèrejacque și colab. (1945 — 1948); A. Katz (1953). 7. M. Frèrejacque (1950); R. Tschesche și K. Sellhorn (1953); F. Korte (1955). 8. J. v. Euw și T. Reichstein (1950). 9. T. Reichstein și colab. (1954/1955). 10. T. Reichstein și colab. (1952/53). 11. R. Tschesche și colab. (1955). 12. W. A. Jacobs și A. Hoffmann (1926, 1928); T. Reichstein și colab. (1950, 1952, 1954); F. Korte (1955). 13. W. A. Jacobs și M. Heidelberger (1929); T. Reichstein și colab. (1950—1954). 14. A. Windaus și K. Westphal (1926); T. Reichstein și colab. (1944, 1948, 1954). 15. T. Reichstein și colab. (1940, 1948—1955); R. Tschesche și G. Grimmer (1955).

Toate aceste metiloze apar în glicozizi sub formă piranozică. În *Digitalis* și *Strophanthus* mai apar produși de transformare ai metilozelor, cum sînt acizii metilreductinic și hidroximetilreductinic (G. Hesse și colab., 1936, 1949).



Acid metilreductinic

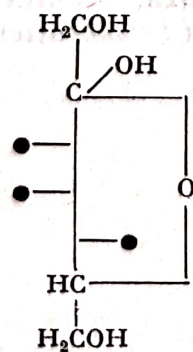


Acid hidroximetilreductinic

OZE CU 7 ATOMI DE CARBON. HEPTOZE

În plantele superioare și în microorganisme au fost găsite **aldoheptoze** și **cetoheptoze**.

D-Manoheptuloza (D-mano-D-tagato-heptuloza) și **D-glicero-D-galacto-heptuloza** au fost găsite în fructele de *Persea gratissima* (para de Avocado) (F. B. La Forge, 1917; A. Nordal și A. A. Benson, 1954); H. H. Sephton și N. K. Richtmyer, 1963)



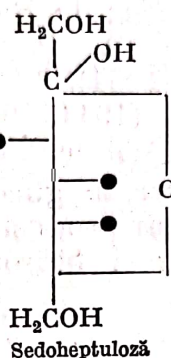
D-Manoheptuloză



D-Glicero-D-galacto-heptoză

D-Manoheptuloza nu este fermentată de către drojdie.

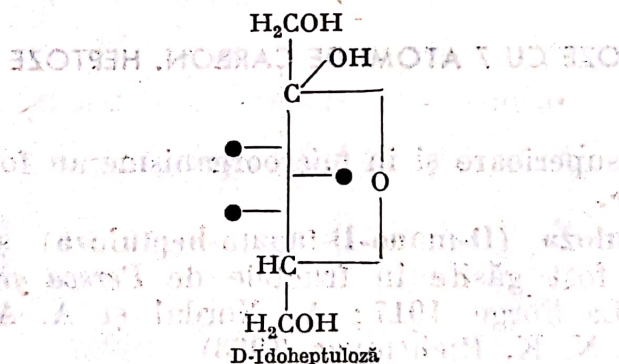
Sedoheptuloza (sedoheptoza, volmenoza, D-altro-D-fructo-heptuloza, D-altro-heptuloza) a fost găsită de F. B. La Forge și C. S. Hudson (1917) în *Sedum spectabile* și mai târziu în multe alte *Crassulaceae* și alte plante (A. Nordal și colab., 1940, 1951/52; A. A. Benson și colab., 1952). A fost găsită și în cloroplaste, unde constituie, probabil sub formă de esteri fosforici, o verigă în circuitul fotosintezei (A. A. Benson și colab., 1951)



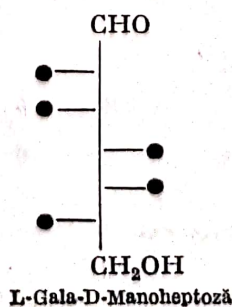
Mai recent sedoheptuloza a fost găsită în carpororii și basidiospori diferitelor soiuri de *Inocybe*.

Sedoheptuloza este slab dextrogiră și manifestă 80 % din puterea reducătoare a glucozei (N. K. Richtmyer și J. W. Pratt, 1956).

Sedoheptuloza a fost obținută și prin sinteză enzimatică, din D-eritroză și fosfat de trioză în prezența unei enzime din mazăre (I. K. N. Jones și colab., 1953). În aceleași condiții din D-treoză s-a obținut D-idoheptuloza



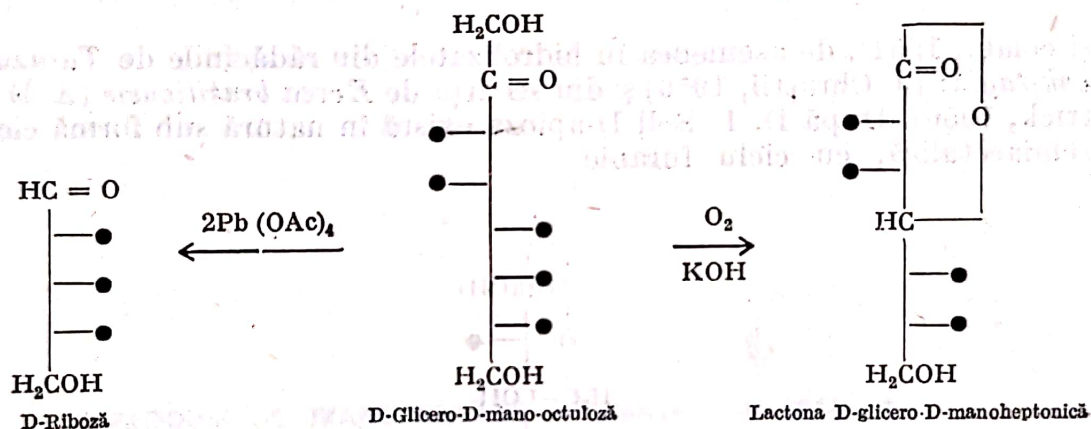
L-Gala-D-manoheptoza este o aldohexoză, izolată din poliglucide din microorganismele *Escherichia coli* și *Chromobacterium violaceum* (W. Weidel, 1955; D. A. Davies, 1955).



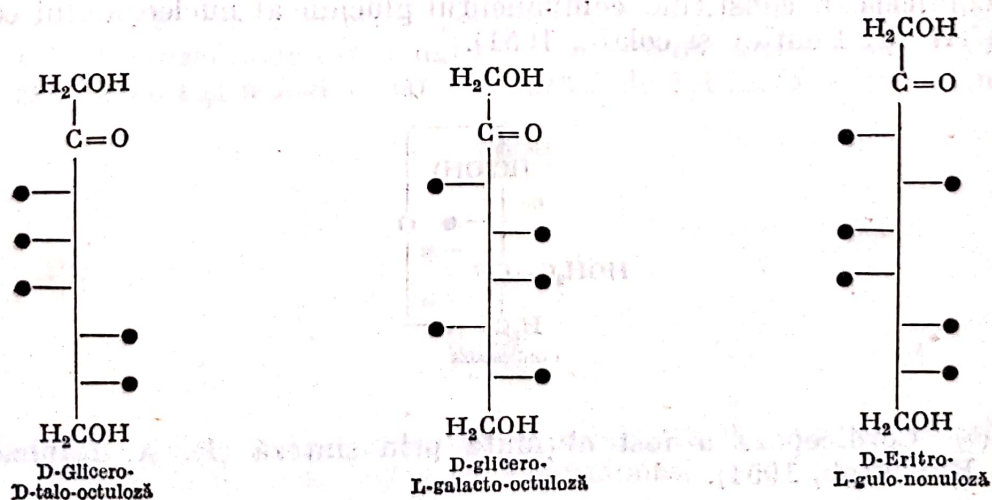
Din poliglucidele microorganismelor gramnegative au mai fost izolate următoarele aldoheptoze: D-glicero-D-galacto-heptoza (A. P. Mc Lennan și D. A. L. Davies, 1957) și D-glicero-L (sau D)-gluco-heptoza (C. M. Quinnel și colab., 1957).

OZE CU 8 ȘI 9 ATOMI DE CARBON. OCTOZE, NONOZE

D-Glicero-D-mano-octuloza este prima octoză găsită mai recent în regnul vegetal. A fost izolată din fructele de *Persea gratissima* californiană (Avocado) și din diferite specii de *Sedum* (A. J. Charlson și N. K. Richtmyer, 1959/1960). Prin tratare cu 2 moli de tetraacetat de plumb, urmată de hidroliză, D-glicero-D-mano-octuloza este transformată în D-riboză, iar prin oxidare în mediu alcalin trece în lactona D-glicero-D-manoheptonică



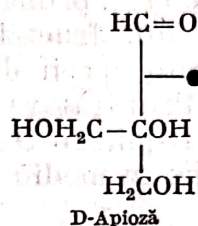
În fructele de *Persea gratissima* (para de Avocado) au mai fost găsite D-glicero-D-talo-octuloza, D-glicero-L-galacto-octuloza și D-eritro-L-gulo-nonuloza (H. H. Sephton și N. K. Richtmyer, 1961, 1963).



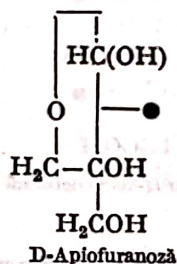
OZE CU CATENE RAMIFICATE

În regnul vegetal se întâlnesc mai rar oze cu catene ramificate.

D(+)-Apioza a fost găsită sub formă de glicozid în apiina din *Apium petroselinum*, de către E. Vongerichten (1901). Mai recent D-apioza a fost găsită și în *Posidonia australis*, după hidroliza extractului (D. I. Bell

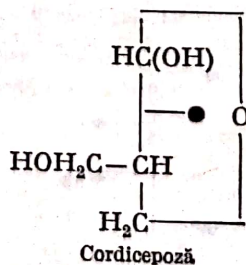


și colab., 1954), de asemenea în hidrolizatele din rădăcinile de *Taraxacum kok-saghyz* (J. Chrastil, 1956) și din scoarța de *Hevea brasiliensis* (A. D. Patrick, 1956). După D. I. Bell D-apioza există în natură sub formă ciclică, semiacetalică, cu ciclu furanic



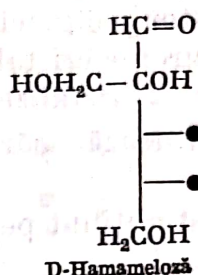
D(+)-Apioza a fost obținută prin sinteză (A. Khalique, 1962).

Cordicepoza constituie componentul glucidic al nucleozidului cordicepina (H. R. Bentley și colab., 1951).

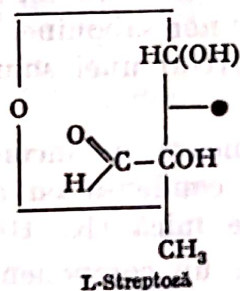


(±)-Cordicepoza a fost obținută prin sinteză (R. A. Raphael și C. M. Roxburgh, 1954).

Hamameloza este un component al taninului din arbustul *Hamamelis virginia* (K. Freudenberg și Fr. Blümmel, 1924; O. Th. Schmidt și C. C. Weber-Molster, 1934). D-Hamameloza este slab levogiră.



L-Streptoza (L-streptonoza) este un component al antibioticului streptomycină, în care se găsește sub formă de 1,4-furanoză (F. A. Kuehl și colab., 1946, 1948; M. L. Wolfrom și C. W. De Walt, 1948).

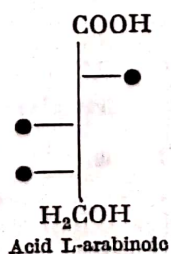


PRODUȘI DE TRANSFORMARE ȘI DERIVAȚI AI OZELOR

În regnul vegetal apar frecvent și derivați ai ozelor.

ACIZI ALDONICI ȘI URONICI. În regnul vegetal se întâlnesc numai rareori unii acizi aldonici și uronici în stare liberă, ei apar mai frecvent în poliglucide, cum sînt materiile pectice, mucilagiile și gumele vegetale.

Acidul L-arabinoic este singurul acid aldonic găsit pînă în prezent în regnul vegetal și a fost izolat sub formă de 1,4-lactonă din lemnul de



Austrucedrus chilensis (A. Assarsson și colab., 1959). Acidul L-arabinoic se formează probabil prin oxidarea L-arabinozei.



Acidul D-galacturonic (formula la p. 33) a fost găsit în stare liberă în fructele de *Citrus* (M. J. Suarez, 1917; B. W. Sinclair și V. Iolliffe, 1958) și în cantități mici în mere și tomate (J.H. Mc Clendon și colab., 1959). În cantitate mai mare acidul D-galacturonic constituie un component al materiilor pectice și al altor poliglucide, din care se obține prin hidroliză acidă. Acidul α -D-galacturonic cristalizează din apă cu 1 mol H_2O , ce se îndepărtează greu. Forma β cristalizează fără apă.

Acidul D-galacturonic formează săruri cu brucina, cinconina, morfina etc.

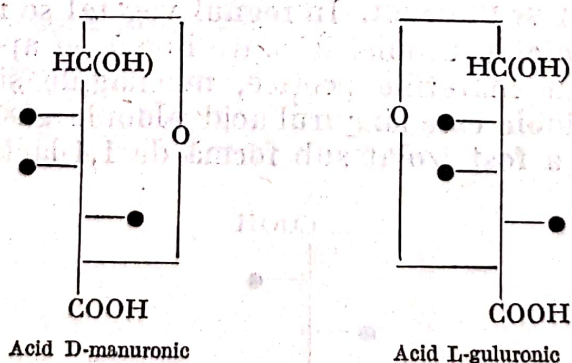
Acidul D-galacturonic a fost obținut pe cale fermentativă (A. V. Melnik și V. V. Arasimovici, 1961).

Acidul D-glucuronic (formula la p. 32) a fost identificat în stare liberă în semințe germinate (A. V. Palladin și V. Levtcenko, 1925), în plantule (S. Komatsu și Y. Sasaoka, 1927), în paie (C. G. Schwalbe și G. A. Feldtmann, 1925) etc. Se izolează cel mai bine din produșii de hidroliză ai gumei arabice și ai unor saponine. Soluțiile apoase ale acidului D-glucuronic au gust acru; pH-ul unei soluții 0,02 n este de 2,5—2,8 (la 0°C).

Acidul D-glucuronic formează cu cinconina o sare bine cristalizată. Acidul D-glucuronic se poate condensa cu aminoacizi, dând 1-D-glucuronil-aminoacizi cu stabilitate mică (K. Heynes și W. Schulz, 1960).

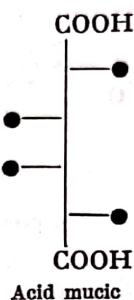
Acidul D-manuronic este un component al acidului alginic, o poliglucidă din algele brune (v. p. 199) (W. L. Nelson și L. H. Cretcher, 1929). Acidul α -D-manuronic cristalizează cu 1 mol H_2O , iar forma β cu 1/2 mol H_2O . Cristalele sînt foarte higroscopice.

Acidul D-manuronic formează săruri cu brucina și cinconina.



Acidul L-guluronic a fost găsit în cantitate mică printre produșii de hidroliză ai acidului alginic (v. p. 199) din algele brune (F. G. Fischer și H. Dörfel, 1955).

ACIZI ZAHARICI. Acidul mucic care se obține prin oxidarea D-galactozei (v. p. 20), se găsește în multe fructe (pere, piersici, caise, fructe de *Elaeocarpus serratus*) (R. Yamamoto și colab., 1933; E. F. L. J. Anet și T. M. Reynolds, 1954).

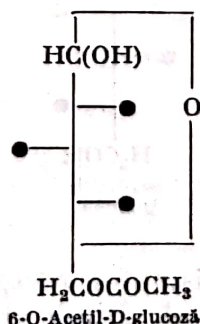


Acidul zaharic, produs de oxidare al D-glucosei, a fost semnalat în natură numai ca sare de Mg în suc lăptos de *Ficus elastica* (K. Gorter, 1912)

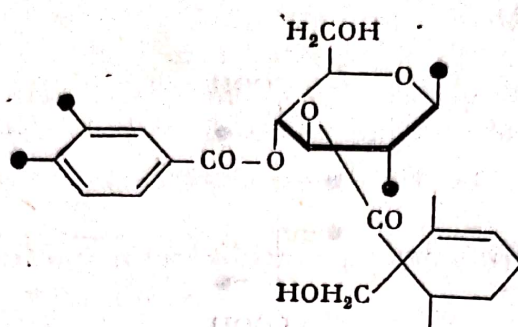


OZE ESTERIFICATE. Dintre esterii ozelor care se găsesc în regnul vegetal, esterii cu acidul fosforic care joacă un rol important în metabolismul glucidelor au fost tratați la p. 44 și 45. Esterii cu acizii galic și galoil-galic sînt descriși la capitolul taninuri (vol. II).

Esteri acetici ai ozelor se întîlnesc numai în cazuri rare în regnul vegetal. Astfel din *Bacterium megatherium* a fost izolată 6-O-acetil-D-glucosa (R. Duff și colab., 1957). Derivatul acetilat îndeplinește probabil rolul de donor al grupării acetil.



În măslina a fost găsită o substanță amară, numită **oleuropeina** (p.t. 87–90°C, $[\alpha]_D +147^\circ$) care este un diester al glucozei cu acidul



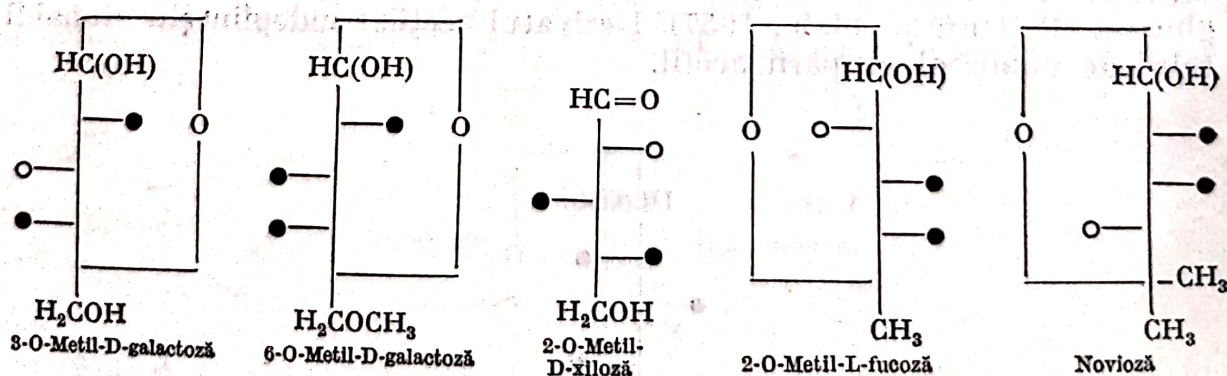
Oleuropeină

protocatehic și acidul oleuropinic (2,6-dimetil-1-hidroximetil-1-carboxi-ciclohexen-2, p. t. 158°C) (B. Shasha și J. Leibowitz, 1961).

Esteri ai D-glucozei cu acizii cafeice, ferulice și p-cumarice au fost găsiți în florile de *Petunia hybrida* (L. Birkofer și colab., 1960).

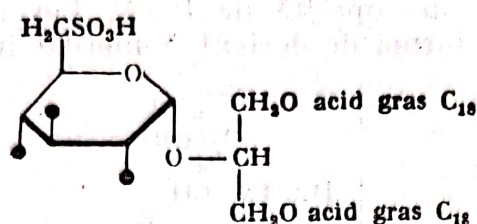
OZE ETERIFICATE. METOXIGLUCIDE. În afară de metoximetilozele din glicozidii de *Digitalis* și *Strophanthus*, menționate la p. 74, au mai fost găsite metoxiglucide (eteri metilici) printre produșii de hidroliză ai unor poliglucide. Astfel a fost izolată din produșii de hidroliză ai unor poliglucide din scoarța de *Ulmus fulva* și *glabra* 3-O-metil-D-galactoză (L. E. Hirst și colab., 1951; D. Öiseth, 1955), din produșii de hidroliză ai unei poliglucide din algele roșii *Porphyra capensis* 6-O-metil-D-galactoză (I. R. Nünn și M. M. v. Holdt, 1956) și din produșii de hidroliză ai unei poliglucide din frunzele de prun (var. *Victoria*) 2-O-metil-D-xiloza și 2-O-metil-L-fucoza (I. D. Anderson, 1957).

Sub formă de derivat 3-carbamidic novioza (novobioza) constituie componentul glucidic al antibioticului novobiocina (C. H. Shunk și colab., 1956; H. Hoeksema și colab., 1956; E. Walton și colab., 1956)



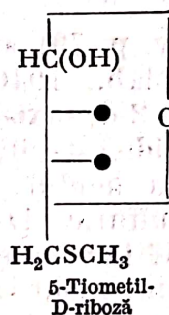
Cu ajutorul microorganismului *Streptomyces niveus*, novioza a fost obținută prin biosinteză (A. J. Birch și colab., 1962).

Recent a fost găsit în cloroplaste un eter al unei digliceride și anume 6-sulfo-6-desoxi- α -D-glucopiranozil-diglicerida (A. A. Benson, 1961)



TIOGLUCIDE. Derivații D-tio-glucosei (formula la p. 41), cunoscuți sub numele de tioglicozizi sînt tratați la capitolul glicozizi (vol. II).

Din acizii nucleici ai drojdiei a fost izolată o tiometil-pentoză (U. Suzuki și colab., 1924/25), care a fost identificată a fi 5-tiometil-D-riboza (G. Wendt, 1942; F. Weygand și colab., 1950)

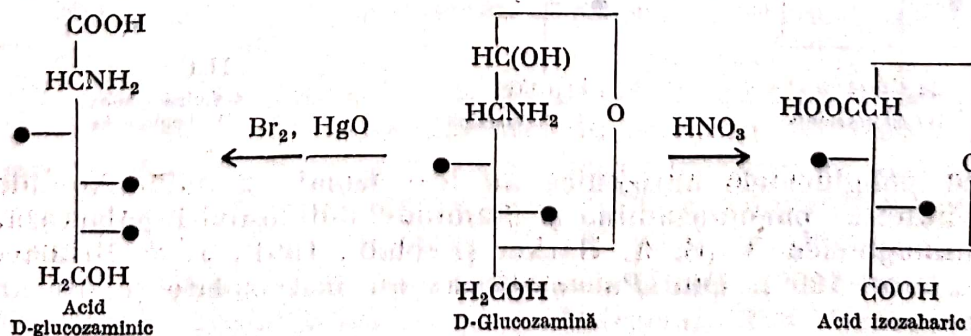


AMINOGLUCIDE ȘI DERIVAȚI. Se întîlnesc aminoglucide și derivați ai lor în primul rînd în plante inferioare.

D-Glucozamina (chitosamina) descoperită de G. Ledderhose (1876) se găsește în regnul vegetal în cantitate mai mare sub formă de N-acetil-derivat în poliglucida numită chitină din ciuperci (p. 175). A mai fost identificată în unele lipide complexe, cum sînt sfingofosfatidele din regnul vegetal și în poliglucide din microorganisme (S. M. Patridge, 1948; M. Asano și H. Takahashi, 1953; A. Saito, 1953; M. Ikawa și E. E. Snell, 1956).

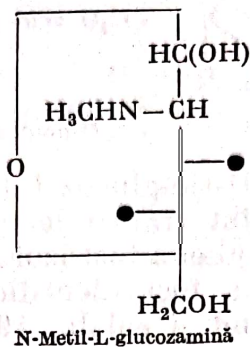
D-Glucozamina cristalizează sub formă de ace, puțin stabile, ușor solubile în apă cu reacție alcalină. Mai stabile sînt sărurile D-glucozaminei, ca de exemplu clorhidratul. D-Glucozamina prezintă proprietăți reductoare. Nu este fermentată de către drojdie, dar este atacată de multe bacterii.

Prin oxidare cu brom sau HgO D-glucozamina trece în acid D-glucozaminic, iar prin oxidare cu HNO₃ în acid izozaharic



D-Glucozamina se obține cel mai comod sub formă de sare prin hidroliza acidă a chitinei din carapacea racilor sau a omarilor.

L-Glucozamina, descoperită de P. A. Levene și F. B. La Forge (1914), se găsește sub formă de derivat N-metilat în antibioticul strepto-

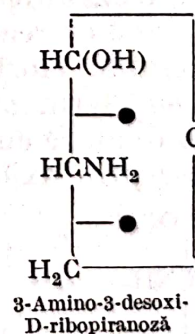
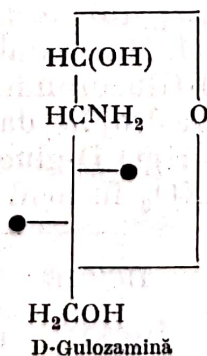
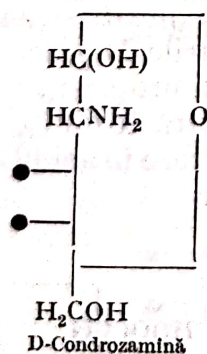


micină, cuplat cu L-streptoza (v. p. 79) sub formă de diglucidă (streptobiosamina) (F. A. Kuchl și colab., 1946).

D-Condrozamina (2-amino-2-desoxi-D-galactoza) pare să existe în unele alge sub formă de poliglucide esterificate cu acid sulfuric, având probabil o constituție analogă cu acidul condroitinsulfuric din regnul animal. În acidul condroitinsulfuric D-condrozamina se găsește sub formă de N-acetil-derivat (P. A. Levene și F. B. La Forge, 1913—1917).

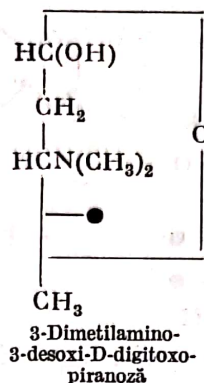
D-Gulozamina este un component al antibioticului streptotricina și streptolina B (E. E. van Tamelen și colab., 1956) și mieozamina, o 3-amino-3,6-didesoxi-D-hexoză, care intră în structura antibioticelor nistatina și amfotericina (J. D. Dutcher și colab., 1956/57; A. C. Richardson, 1961).

3-Amino-3-desoxi-D-ribopiranoza este un component al antibioticului puromicina din *Streptomyces alboniger* (C. W. Waller și colab., 1953). Un derivat metilat al acestei aminoglucide a fost obținut prin sinteză (H. H. Baer și H. O. L. Fischer, 1959).



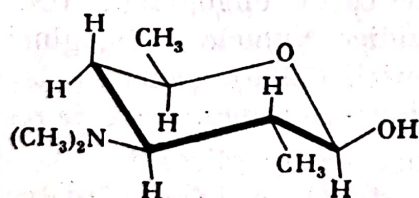
Din poliglucidele antigenice au fost izolate 2-amino-2,6-didesoxitaloza, numită **pneumozamina** și 2-amino-2,6-didesoxi-L-galactoza, numită **aminoglucida X** (S. A. Barker și colab., 1961; J. S. Brimacombe și M. J. How, 1962). Din *Pneumococcus* au fost izolate și alte aminoglucide.

3-Dimetilamino-3-desoxi-D-digitoxo-piranoza participă la structura eritromicinei din *Streptomyces erithreus* (P. F. Wiley, 1954)

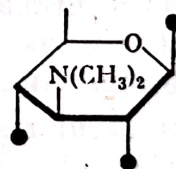


Alte dimetilamino-glucide din antibiotice sînt : desozamina din eritromicină (R. K. Clark, 1953 ; C. Djerassi și colab., 1956), pierolina din pieromicină (H. Brockmann și colab., 1954), rodozamina din rodomicină (H. Brockmann și colab., 1955, 1963), micaminoza din magnamicină (F. A. Hochstein și P. P. Regner, 1955) și amozamina din amicetină (C. L. Stevens și colab., 1956).

Cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță nucleară a fost stabilită pentru desozamină următoarea configurație (W. Hofheinz și H. Grisebach, 1962, P. W. Woo și colab., 1962).



Desozamină



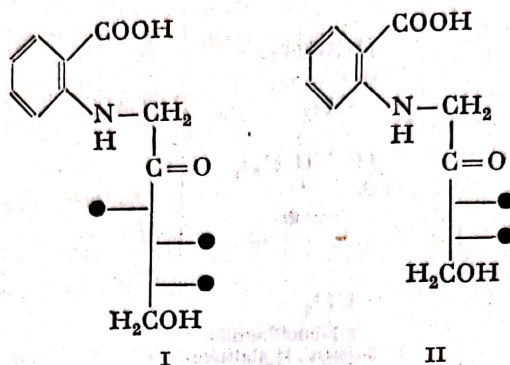
Micaminoză

Pentru micaminoză a fost stabilită recent structura de mai sus (A. B. Foster și colab., 1962).

Sub formă de poliglucide sau sub formă de combinații glicoproteice, diferite hexozamine par să se găsească în cantități mici (20—30 mg% substanță uscată) în multe plante superioare ; în cantitate mai mare ele apar în ceapă (130 mg% substanță uscată) și în unele plante inferioare, ca de exemplu în *Licogala epidendrum* (B. N. Gladișev, 1955).

Din *Saccharomyces cerevisiae* crescute în absență de triptofan a fost izolată 1-[o-carboxifenil-amino]-1-desoxi-D-fructoza (I) (C. Yanofsky, 1956),

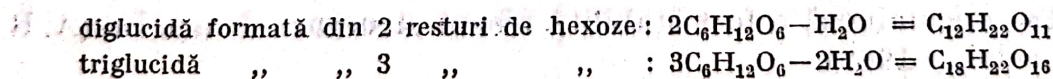
iar în enterobacterii a fost găsit ca produs intermediar al metabolismului 1-[o-carboxifenil-amino]-1-desoxi-D-ribuloza (II) (F. Lingens și colab., 1957)



OLIGOGLUCIDE

Prin oligoglucide se înțeleg ozide constituite din 2—7 molecule de monoglucide legate între ele prin legături eterice, formate în urma eliminării câte unei molecule de apă între două molecule de monoglucide (oze). La eliminarea moleculei de apă participă gruparea hidroxilică semiacetalică (glicozidică) a uneia din oze și o grupare hidroxilică oarecare a celeilalte oze. În consecință oligoglucidele pot fi privite ca substanțe de tip glicozidic, în care una sau mai multe dintre ozele participante îndeplinesc funcția de aglicon. De aceea se spune că în oligoglucide resturile de oze sînt legate între ele prin legături glicozidice. Numele de oligoglucide (oligos = puțin) a fost propus de B. Helferich (1930), pentru a le distinge de poliglucidele formate în mod analog dintr-un număr mare de resturi de oze.

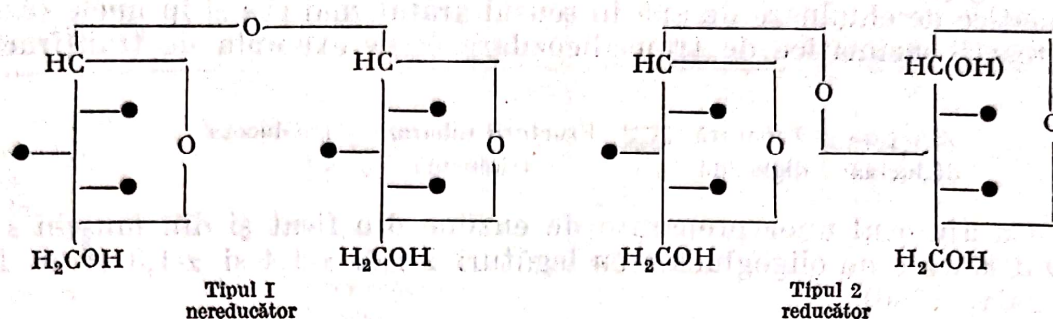
După numărul resturilor de oze legate glicozidic, se disting di-, tri-, tetraglucide etc. Formulele brute ale acestor oligoglucide rezultă din formulele brute ale ozelor participante în urma eliminării de apă, ca de exemplu :



Pentru denumirea diferitelor oligoglucide, îndeosebi a acelor formate dintr-un singur fel de monoglucidă, se folosește adeseori sufixul -bioză, -trioză, -tetroză, -pentoza etc., adăugat la numele monoglucidei respective.

Se disting două tipuri de oligoglucide, reducătoare și nereducătoare, determinate de natura grupării hidroxilice care participă la eliminarea

moleculii de apă. De exemplu, în cazul unor diglucide, cele de tipul 1 sînt nereducătoare, iar cele de tipul 2 sînt reducătoare



La tipul 1 eliminarea de apă s-a produs între gruparea hidroxilică semiacetalică, reducătoare a unei oze și aceeași grupare hidroxilică a celeilalte oze, ceea ce determină caracterul nereducător al diglucidei. Diglucidele de tipul 2 sînt reducătoare, deoarece la eliminarea moleculei de apă a participat una din grupările hidroxilice nereducătoare (de la C_3) ale ozei „agliconice”, gruparea hidroxilică semiacetalică liberă de la C_1 determinînd caracterul reducător al diglucidei. La eliminarea apei poate participa oricare dintre grupările hidroxilice ale ozei „agliconice”. În mod analog apare caracterul reducător sau nereducător și la oligoglucidele mai superioare, formate din mai mult de 2 molecule de oze.

Oligoglucidele de tipul 1 poartă și denumirea de oligoglucide cu legături dicarbonilice sau de tip trehalozic, iar cele de tipul 2, oligoglucide cu legături monocarbonilice sau de tip maltozic. În mod evident în cazul oligoglucidelor formate din mai mult de 2 oze, pot să apară în aceeași moleculă legături de tipul 1 și 2.

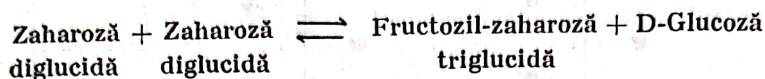
Din cauza izomeriei α — β a grupărilor hidroxilice semiacetalice (anomeria), oligoglucidele pot să apară sub formele izomere α și β .

În oligoglucidele naturale ozele participante se găsesc de obicei sub formă piranozică și mai rar, ca de exemplu în cazul D-fructozei, sub formă furanozică.

Pentru cunoașterea structurii exacte a unei oligoglucide este deci necesar să se stabilească: a) natura ozelor participante, b) dacă acestea se găsesc sub formă piranozică sau furanozică, c) grupările hidroxilice care participă la eliminarea moleculei de apă, d) configurația α sau β a legăturii glicozidice. Natura ozelor participante se stabilește prin analizarea produșilor de hidroliză. Existența ciclurilor piranozice și furanozice se deduce de obicei din cercetarea vitezei cu care se face hidroliza acidă. Stabilirea grupărilor hidroxilice participante la formarea legăturii de oxigen nu întîmpină în mod evident nici o dificultate la oligoglucidele nereducătoare, iar la cele reducătoare, se face de obicei prin analizarea produșilor de hidroliză a oligoglucidelor metilate sau a produșilor de oxidare cu acid periodic sau cu tetraacetat de plumb. Pentru stabilirea configurației α sau β a legăturilor glicozidice se recurge la determinări optice și la metoda hidrolizei cu enzime selective, cum sînt α - și β -glicozidazele.

Oligoglucidele sînt foarte răspîndite în regnul vegetal, găsindu-se atît libere, cît și sub formă de glicozizi.

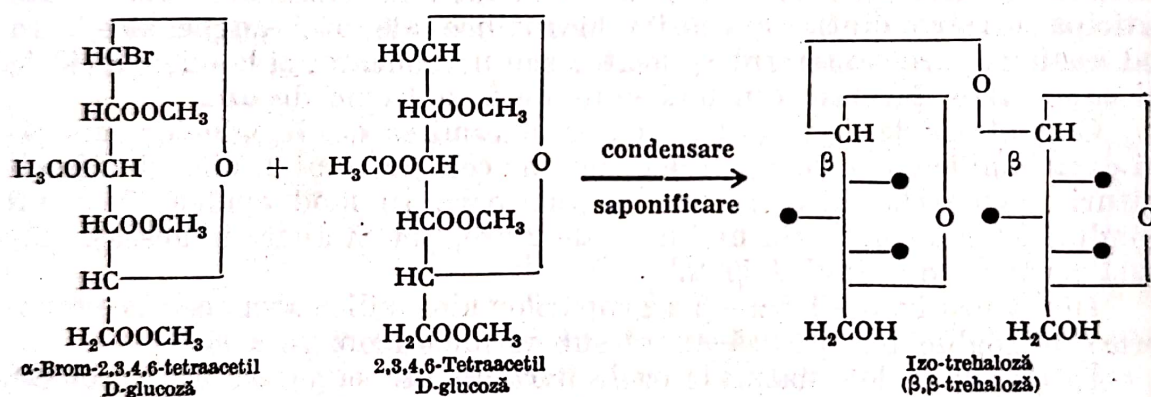
Oligoglucidele se formează *in vivo* din monoglucide prin reacții enzimatiche de eliminare de apă în sensul arătat mai sus și în unele cazuri prin reacții enzimatiche de transglicozilare ca de exemplu de transfructozilare



Cu ajutorul unor preparate de enzime din ficat și din mușchi s-au realizat sinteze de oligoglucide cu legături α -1,6, α -1,4 și α -1,3 (I. S. Lukomskaia, 1960).

Prin acțiunea α - și β -galactozidazei și a β -fructozidazei izolate din tărîțe, asupra unor oligoglucide naturale, ca de exemplu asupra rafinozei, s-au obținut o serie de alte oligoglucide (J. Wohnlich, 1962).

Oligoglucidele se obțin și prin sinteză chimică, de exemplu prin condensarea unei aceto-halogen-glucide cu o altă moleculă de acetyl-glicidă ce dispune de o singură grupare $-\text{OH}$ liberă, în prezență de Ag_2O , chinolină sau altă substanță care fixează HBr format în reacție



Se mai poate obține o cuplare a două molecule de monoglucide prin alte metode, ca de exemplu prin acțiunea clorurii de zinc, a pentoxidului de fosfor sau a sulfatului acid de sodiu asupra unor derivați de monoglucide, avînd fiecare numai o grupare hidroxică liberă, dintre care una trebuie să fie de natură glicozidică.

PROPRIETĂȚI FIZICE GENERALE

Oligoglucidele sînt substanțe incolor, bine cristalizate, ușor solubile în apă. Din soluțiile apoase ele precipită la adăugare de alcool. Soluțiile oligoglucidelor sînt optic active. Gustul lor este mai mult sau mai puțin dulce (v. tabela 2). Constantele fizice ale principalelor oligoglucide sînt date în tabela 3.

Tabela 3
Constante fizice ale principalelor oligoglucide

Denumirea	p. t. °C	$[\alpha]_D$ (apă)	Mutarotația $[\alpha]_D$ echilibru (apă)
Diglucide			
Agarobioză	amorfă	- 5,8°	
Celobioză	225	+24,4°	+35,2°
Ceratoză		+21°	
Gentiobioză	190—195	forma α : +31° forma β : -11°	+9,6°
Izomaltoză	amorfă		
Lactoză	202		
Leucroză	156	+83,5°	+ 69,4°(după 10 min) + 52,3°(după 50 min)
Maltoză	forma $\beta + H_2O$ 102—103 forma α 108	{ anhidr. +118° hidrat +112° { anhidr. +173° hidrat +158°	+136° +130°
Melibioză	85	{ anhidr. +143,0° hidrat +110,5°	{ +126,5°
Nigeroză	162	+ 84,8°	
Palatinoză		+ 97,2°	
Primveroză	208	+ 24,1°	-3,3°
α, α -Trehaloză	cu 2H ₂ O 97 anh. 203	+178,3° +197,1°	
Turanoză	157	+ 22,0°	+ 75,3° (după 25 min)
Vicianoză	210	forma β : +15,8° forma α : +56,6°	+ 39,7° + 40,5°
Zaharoză	184—185	+66,5°	
Triglucide			
Celotrioză	206—209 (cu desc.)	+ 35°	+ 21,6°
Gentianoză	209	+ 33,4°	
Maninotrioză	(trihidrat) 140—150	+174,6°	
Melicitoză	155	+ 88,8°	
Panoză	213 (cu desc.)	+154°	
Planteoză	123—124	+130,4°	
Rafinoză	118—120	+123,1°	
Tetraglucide			
Celotetraoză	252—253 (cu desc.)	+8,4°	+ 16,5°
Stahioză	170	+146,3°	

Oligoglucidele reducătoare prezintă fenomenul de mutarotație.

PROPRIETĂȚI CHIMICE GENERALE

Oligoglucidele dau în general toate reacțiile caracteristice monoglucidelor. Oligoglucidele reducătoare manifestă un caracter reducător mai slab decât monoglucidele. Astfel oligoglucidele reduc soluția Fehling mai

greu decât monoglucidele și nu reduc o soluție slab acetică de acetat cupric, care este redusă de monoglucide în oxid cupros.

Oligoglucidele reducătoare formează hidrazone și — în cazul când natura legăturii dintre moleculele de oze permite — osazone. Acestea din urmă sînt mai solubile decât osazonele monoglucidelor.

Ca și ozele, oligoglucidele formează eteri, esteri, glicozizi și alți derivați. S-au obținut sintetic nucleozizi (v. cap. VII) ai maltozei și celobiozei, de exemplu 9- β -maltoziladenina și 9- β -celobioziladenina (M. L. Wolfrom și colab., 1960).

Oligoglucidele și ozele dau produși frumoși cristalizați cu clorura de p-[p-nitrofenilazo]-benzoil (El. S. Amin, 1961).

Caracteristic pentru oligoglucide este hidroliza lor sub acțiunea catalitică a acizilor sau a unor enzime, care duce la scindarea lor în ozele componente.

DIGLUCIDE

Cele mai frecvent întîlnite diglucide din regnul vegetal sînt formate din două resturi de D-glucoză sau dintr-un rest de D-glucoză și unul de altă hexoză sau de pentoză. Unele din aceste diglucide sînt reducătoare, deci de tip maltozic, altele nereducătoare, de tip trehalozic. Mai jos sînt prezentate principalele diglucide reducătoare și nereducătoare.

Diglucide reducătoare		Diglucide nereducătoare
agarobioza	maltoza	α , α -trehaloza
carobioza	melibioza	zahároza
celobioza	neóagaróbioza	
chitobioza	nigeroza	
digilanidobioza	palatinoza	
gentiobioza	primveroza	
izomaltoza	rutinoza	
lactoza	soforoza	
laminaribioza	turanoza	
leucroza	vicianoza	

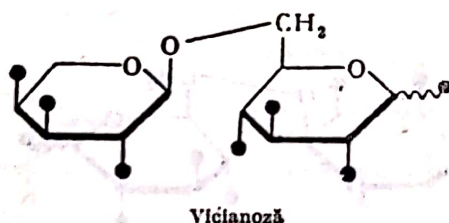
La denumirea diferitelor diglucide se indică atomul de carbon al ozei care joacă rolul de aglicon, la care se stabilește legătura de oxigen și forma α sau β a grupării hidroxilice semiacetalice care participă la eliminarea apei, a celeilalte oze. De exemplu: 4-[β -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoză (maltoza) sau 4-[β -D-galactopiranozil]-D-glucopiranoză (lactoza).

În cele ce urmează sînt descrise oligoglucidele întîlnite în regnul vegetal libere și sub formă de derivați, cît și cele obținute prin hidroliza unor oligoglucide mai superioare sau a unor poliglucide.

DIGLUCIDE CU RESTURI DE PENTOZE ȘI METILPENTOZE

În regnul vegetal se întîlnesc sub formă de glicozizi diglucide formate dintr-un rest de hexoză și un rest de pentoză sau metilpentoză. Numai prin hidroliza unor poliglucide s-au obținut diglucide formate din două resturi de pentoze.

Vicianoza (6-[α -L-arabopiranozil]-D-glucopiranoza) se găsește sub formă de glicozid în cîtiva glicozizi cum sînt vicianina, violutozida și

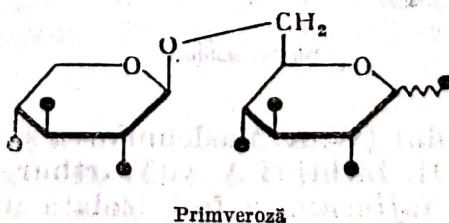


geina (G. Bertrand și G. Weisweiler, 1910; N. Hérissé și J. Cheymol, 1925; P. Picard, 1926).

Din soluții apoase vicianoza cristalizează sub formă de ace.

Vicianoza a fost obținută alături de alte α -L-arabozidoglucoze cu legături 1,4 și 1,3 prin sinteză enzimatică de transfer de L-arabinoză (K. Wallenfels și D. Beck, 1960).

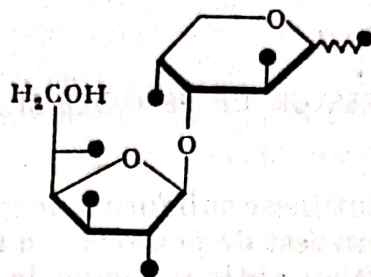
Primveroză (6-[β -D-xilopiranozil]-D-glucopiranoza) este componentul glucidic al multor glicozizi ca primverina, primulaverina, acidul



ruberritric etc. (A. Goris și colab., 1913, 1919; M. Bridel, 1924/25; D. N. Chaudhury și colab., 1948; J. Nikumi și H. Hitsumoto, 1951).

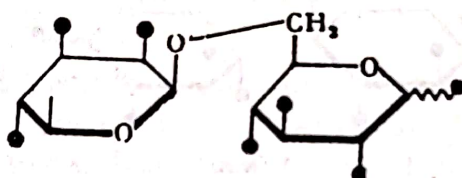
Constituția vicianozei și primverozei au putut fi confirmate prin sinteza lor (B. Helferich și colab., 1927, 1928).

Umbilicina (3-[β -D-galactofuranozil]-D-arabinoza) a fost izolată din lichenii *Umbilicaria pustulata* (B. Lindberg și colab., 1953/54).



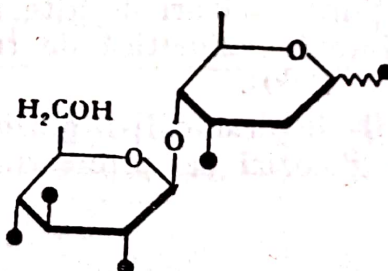
Umbilicină

Rutinoza (6-[β -L-ramnopiranozil]-D-glucopiranoza) formează componentul glucidic al glicozizilor rutina, hesperidina, linarina și neolarina (C. Charaux, 1924; G. Zémlén și colab., 1934—1942).



Rutinoză

Digilanidobioza (4-[β -D-glucopiranozil]-D-digitoxoza) este un component al digitalis-glicozizilor (A. Stoll și W. Kreis, 1933) și al cardeno-



Digilanidobioză

lidglicozidului erisimozidul (W. A. Maslennikova și colab., 1959; Z. Kovalovski și colab., 1960; H. Lichti și A. v. Wartburg, 1961).

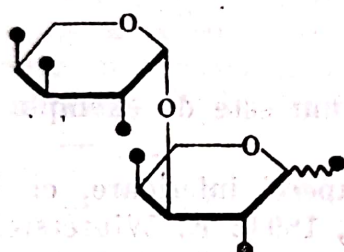
Din *Haemophilus influenzae* a fost izolată diglucida β -D-ribofuranozil- β -D-ribofuranoza (E. Rosenberg și St. Zamenhof, 1963).

Alte diglucide din această grupă, mai puțin bine studiate sînt: robinobioza, (6-[β -L-ramnozil]-D-galactoză), care constituie un component al triglucidei robinoza (v. la triglucide), scilabioza (4-D-glucozil-L-ramnoză) din glicozidul scilaren (G. Zémlén, 1939; A. Stoll și colab., 1952), soforabioza, din glicozidul soforabiozid, formată din L-ramnoză și

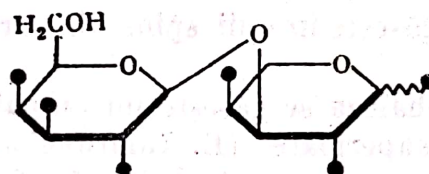
D-glucoză (G. Zémlén și R. Bognár, 1942), izorodeozoglucosa, din nigreteină, formată din chinovoză și D-glucoză (J. Chimielevska, 1936).

Prin hidroliza glicozidului apiina se obține o diglucidă formată din resturi de D-glucoză și D-apioză (E. Vongerichten, 1901). Componentul glucidic al glicozidului strofantina este strofantobioza, formată din cimroză și β -D-glucoză (F. Feist, 1900; W. A. Jacobs și A. Hoffmann, 1926; A. Stoll și colab., 1937). Izomeră cu strofantobioza pare să fie periplobioza din glicozidul periplocina (A. Stoll și J. Renz, 1939).

Prin hidroliza galacto-arabanilor din *Larix occidentalis* (v. p. 181) și a unor gume vegetale (v. p. 193) s-a obținut o diglucidă formată din 2 resturi de L-arabinoză și anume 3- β -L-arabopiranozil-L-arabinoza (I. K. N. Jones, 1953; P. Andrews și J. K. N. Jones, 1954), iar printre produșii de hidroliză ai gumei arabice (v. p. 194) a fost găsită 3-D-galactozil-L-arabinoza (F. Smith, 1939). Printre produșii de hidroliză ai xilanilor



3-[[β -L-Arabopiranozil]-
L-arabopiranoză



3-[[β -D-Galactopiranozil]-
L-arabopiranoză

sub acțiunea unor microorganisme, ca *Aspergillus foetidus*, a fost găsită alături de alte oligoglucide formate din resturi de D-xiloză, o xilobioză (v. xilani fără acizi uronici, p. 177).

Xilobioza (4- β -D-xilopiranozil- β -D-xiloza) a fost obținută prin sinteză (D. V. Myhre și F. Smith, 1961).

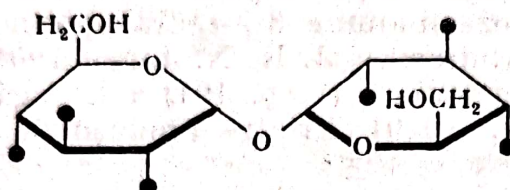
DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE HEXOZĂ

Diglucidele cu hexoze sînt cele mai răspîndite și mai importante oligoglucide din regnul vegetal. Ele se pot grupa în diglucide formate din resturi de :

- 1) D-glucoză,
- 2) D-galactoză,
- 3) D-glucoză și de altă aldohexoză,
- 4) D-glucoză și de cetoheoză,
- 5) D-manoză și de D-galactoză,
- 6) D-galactoză și de anhidro-D-galactoză,
- 7) D-galactoză și L-ramnoză,
- 8) L-ramnoză,
- 9) D-glucozamină,
- 10) acid uronic și aldoză.

DIGLUCIDE FORMATE NUMAI DIN RESTURI DE D-GLUCOZĂ. Cu legături α -glicozidice. Unele din oligoglucidele din această grupă se găsesc ca atare în plante, altele reprezintă produși de hidroliză a unor poliglucide.

α, α -Trehaloza (α -D-glucopiranozil- α -D-glucopiranozidă, micoza) a fost izolată pentru prima dată din *Secale cornutum* (H. A. L. Wiggers, 1832), fiind numită la început micoză. În cantitate mare trehaloza se găsește în *Trehalamana*, coconii produși de gândacul *Larinus maculatus*,

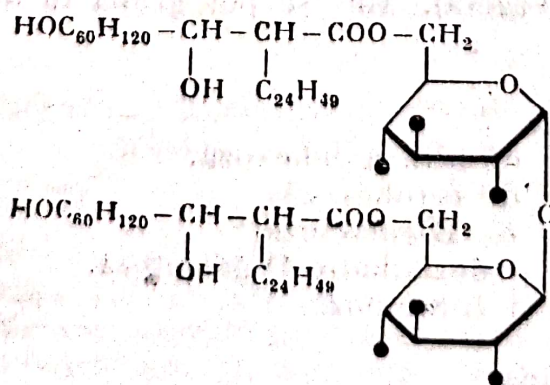


Trehaloză

care se găsește în unii spini din Orient, cum este de exemplu *Echinops persicus*.

Trehaloza se găsește nu numai în ciuperci inferioare, ci și în unele ciuperci superioare (E. Bourquélet, 1891, 1894; E. Winterstein, 1893), apoi în bacterii, ca cele de lepră (M. S. Newman și R. J. Anderson, 1933), în *Mycobacterium phlei*, în lipidele bacteriei tuberculozei, sub formă de microzide.

Prin microzide se înțeleg după E. M. Gurbaev (1951), esteri ai trehalozei sau ai altor oligoglucide, sau poliglucide cu acizi grași. Microzidele se izolează de obicei din lipidele bacteriene. În *Mycobacterium avium* și *phlei* trehaloza se găsește esterificată cu acidul micolic (M. C. Pangborn și R. J. Anderson, 1936; R. E. Reeves și R. J. Anderson, 1937). Din alte *Mycobacterii* care formează corzi, a fost izolat dimicilil-6, 6'-trehaloza, numită „factorul cord” (H. Noll și colab., 1956)



„Factorul cord”

În *Corynebacterium diphtheriae* au fost găsiți esteri ai trehalozei cu alți hidroxiacizi superiori, cât și esteri ai unor poliglucide formate din galactoză și manoză (E. M. Gubarev și colab., 1948–1955).

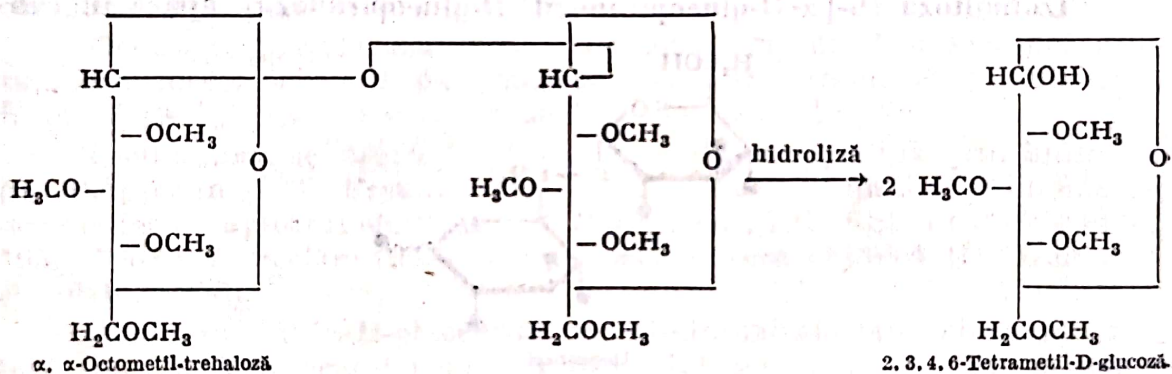
În cantitate mică trehaloza a mai fost găsită în alge roșii (G. Zémplén, 1938) și în licheni, ca *Umbilicaria pustulata*, *Dermatocarpon minutum* etc. (B. Lindberg și colab., 1953, 1955).

Drojdia de bere sintetizează în prezența toluenului cantități mari de trehaloză în procesul de fermentație alcoolică (L. C. Stewart și colab., 1949).

Trehaloza se obține ușor în stare cristalină. Acizii hidrolizează trehaloza mai greu decât alte diglucide. Hidroliza totală a trehalozei necesită de exemplu o fierbere timp de 4 ore cu H_2SO_4 4%.

Drojdia de bere nu dispune de enzime capabile să hidrolizeze trehaloza. Asemenea enzime există însă în alte ciuperci, în malt și în amestecul de enzime care constituie emulsina.

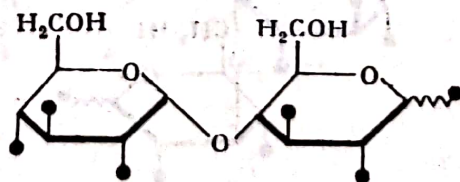
α , α -Trehaloza nu a putut fi obținută prin sinteză, structura ei a fost dedusă din analizarea produșilor de hidroliză ai trehalozei metilate. Prin metilare cu sulfat de dimetil sau cu iodură de metil, trehaloza este transformată în derivat octometilat, care dă prin hidroliză 2 molecule de 2,3,4,6-tetrametil-D-glucoză



Legătura α , α -glicozidică a trehalozei se deduce din hidroliza cu α -glicozidază și din determinări optice.

Izotrehaloza se obține prin sinteză din α -brom-acetil-D-glucoză și 2,3,4,6-tetraacetil-D-glucoză, după cum s-a arătat la p. 88.

Maltoza (4-[α -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza), obținută pentru prima dată prin hidroliza enzimatică a amidonului (Dubrunfaut, 1847), este mult răspândită în regnul vegetal. Ca produs de degradare enzimatică



a amidonului, maltoza apare în cantități mici în toate organele vegetale mai bogate în amidon. În cantitate mai mare ea se găsește în germenii

de orz incolțit, de *Fagopyrum esculentum*, de cartofi etc. (L. le Grand, 1921). În cantitate mică maltoza a fost identificată și în frunzele plantelor (W. Gast, 1916) și multe alte organe vegetale (A. Meunier, 1933, 1936; P. B. Sutaria și N. G. Magar, 1955; S. Lascombes și J. Carles, 1956), cât și în mierea de albine (E. Elsner, 1924).

Maltoza este ușor solubilă în apă și în alcool. Din apă cristalizează forma β a maltozei cu 1 mol H_2O . Soluția apoasă prezintă fenomenul de mutarotație. Prin încălzire în vid sau prin fierbere cu alcool absolut se obține forma α anhidră, sub forma unei mase sticloase, higroscopice.

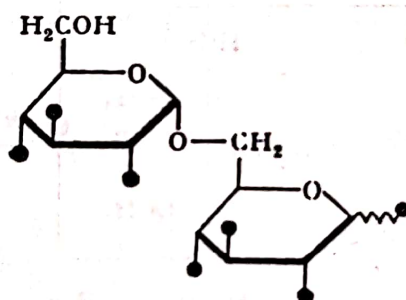
Acizii hidrolizează la fierbere maltoza mai greu decât zaharoza. Hidroliza totală necesită o fierbere cu H_2SO_4 3%, timp de 3 ore.

Drojdia fermentează maltoza ușor, fără prealabilă hidroliză. Prin fermentație lactică maltoza este transformată în acid lactic.

Maltoza se prepară prin hidroliza enzimatică a amidonului cu ajutorul amilazei (T. S. Harding, 1923) sau chiar prin hidroliza pur chimică a amidonului (P. Karrer, 1923).

Maltoza a putut fi obținută prin sinteză enzimatică din D-glucoză cu ajutorul α -glicozidazei (A. C. Hill, 1898, 1903) și prin sinteză chimică din α - și β -D-glucoză (A. Pictet și H. Vogel, 1927).

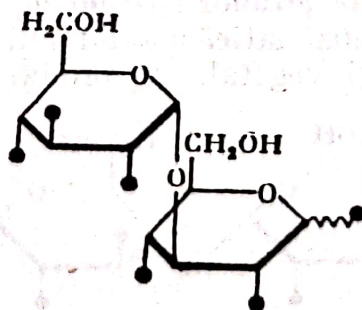
Izomaltoza (6-[α -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza) apare în can-



Izomaltoză

titate mică, alături de maltoză, ca produs de hidroliză a amilopectinei (v. amidonul, p. 145).

Nigeroza (3-[α -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza) se obține în cantitate mică, alături de maltoză, la hidroliza unor amilopectine, ca de



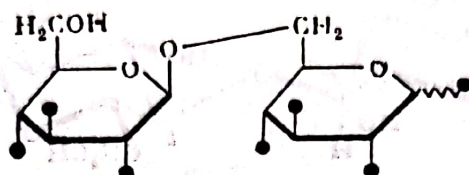
Nigeroză

exemplu cea din porumb (S. A. Barker și colab., 1953; M. L. Wolfrom și A. Thompson, 1956).

Structura nigerozei a fost confirmată prin sinteză (K. Matsudo și T. Sekiguchi, 1959).

Cu legături β -glicozidice. Pe lângă diglucide cu legături α -glicozidice se întâlnesc în plante și diglucide cu legături β -glicozidice.

Gentiobioza (6- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza) a fost obținută pentru prima dată de E. Bourquelot și H. Herissey (1901, 1903)



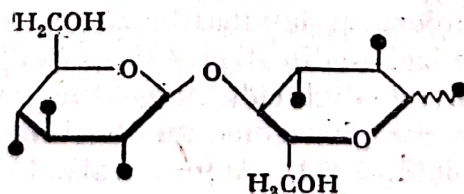
Gentiobioză

prin hidroliza acidă a triglucidei gentianoza. Gentiobioza se găsește în cantități mici liberă în rădăcinile de *Gentiana lutea* (M. Bridel, 1911) și în fructele de *Terminalia chebula* (mirobalane) (D. E. Hathaway, 1956), ca ester cu crocetina în pigmentul galben crocina (v. p. 592), (P. Karrer și K. Miki, 1929), ca glicozid în amigdalină (R. Kuhn, 1923) și este un component al triglucidei gentianoza.

Gentiobioza formează cristale cu gust amarui. Din metanol cristalizează forma α cu 2 mol metanol, iar din etanol în primul rînd forma β (90%). Ea nu este fermentată de către drojdie.

Gentiobioza se prepară cel mai bine din amigdalină prin hidroliză (M. Bergmann și W. Freudenberg, 1929). A fost obținută și prin sinteza enzimatică cu ajutorul emulsinei (E. Bourquelot, 1913; St. Peat și colab., 1952, 1962; V. Stefanovici, 1961) și prin sinteză chimică (B. Helferich și colab., 1926).

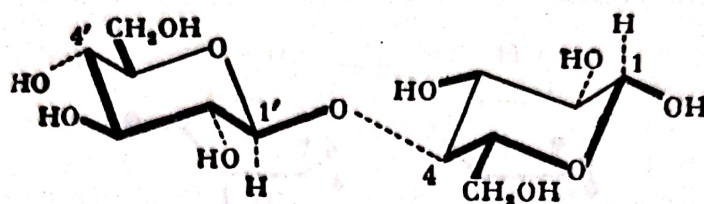
Celobioza (4- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza), obținută mai întîi sub formă de acetat prin hidroliza celulozei (A. P. N. Franchimont, 1879) și recunoscută mai tîrziu ca fiind o diglucidă formată din D-glucoză (Z. H. Skraup și J. König, 1901/02), formează componentul glucidic al antibioticului cu structură glicozidică, numit acid ustilagic (R. U. Lemieux și colab., 1953).



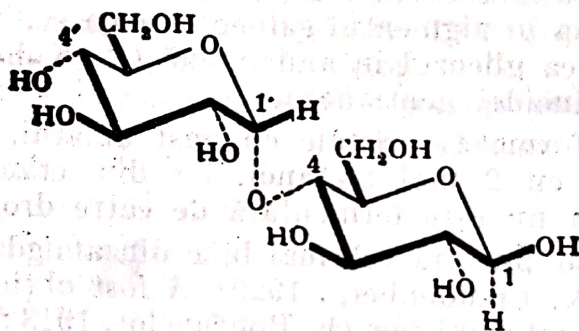
Celobioză

În cantitate mare celobioza se găsește în regnul vegetal ca unitate structurală a unor poliglucide, cum sînt celuloza și lichenina. Prin degradarea acetolică cu anhidridă acetică și H_2SO_4 a celulozei se obține octoacetilcelobioza frumos cristalizată (K. Freudenberg, 1921), iar prin saponificarea acesteia celobioza liberă (G. Zemplén, 1929).

O reprezentare mai reală a structurii celobiozei o redă formula care ține seama de conformația moleculei arătată mai jos, din care se vede clar rotirea cu 180° a resturilor de D-glucoză unul față de celălalt, spre deosebire de maltoză.



β-Celobioză



β-Maltoză

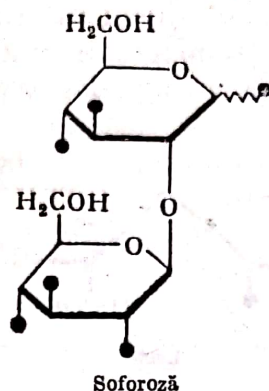
Cercetări röntgenografice au arătat că celobioza cristalizează monoclin, cu dimensiunile celulei elementare $a = 10,94$, $b = 13,05$, $c = 5,11 \text{ \AA}$; $\beta = 90,0^\circ$ (R. A. Jacobson și colab., 1959).

Cu ajutorul emulsinei din migdalele dulci s-a obținut din D-glucoză prin sinteza enzimatică celobioză, alături de alte diglucide cu legături β-glicozidice, ca gentiobioză și laminaribioză (S. Peat și colab., 1952). Cu ajutorul unor enzime izolate din *Aspergillus niger* (NRR 330) s-a obținut din D-glucoză un amestec de diglucide cu legături β-glicozidice (celobioză, gentiobioză) și cu legături α-glicozidice (maltoză, izomaltoză, trehaloză și nigeroză, S. Peat și colab., 1953). A fost realizată și sinteza chimică a celobiozei (C. S. Hudson și colab., 1942).

Alte diglucide din această grupă, de importanță mai mică, sînt soforoza și laminaribioza.

Soforoza (2-[β-D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza) constituie componentul glucidic al glicozidului numit Sophora flavonolozid (J. Rabaté și J. Dussy, 1938; A. M. Gakhokidze, 1941) și al principiului dulce numit

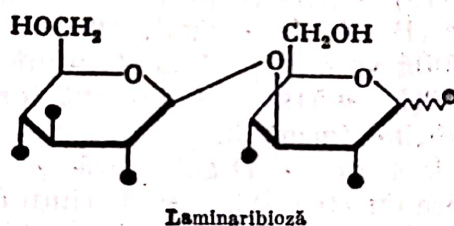
steviozid din *Stevia rebaudiana* (H. G. Fletcher și colab., 1956). A fost găsită și în păstăile de *Sophora japonica* (M. J. Clancy, 1960).



Structura soforozei a fost confirmată prin sinteză (K. Freudenberg și colab., 1951; B. Coxon și H. G. Fletcher, 1961).

Soforoza stimulează producerea de celuloză de către *Trichoderma viride* (M. Mandels și E. T. Reese, 1959).

Laminaribioza (3- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza) este unitatea structurală a poliglucidei laminarina (V. C. Barry, 1942).

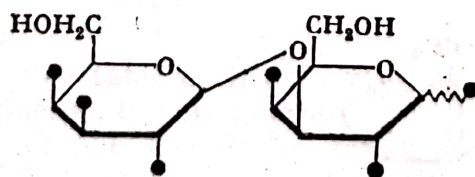


Ca și în cazul altor diglucide, structura laminaribiozei a putut fi confirmată prin sinteză (P. Bächli și E. G. V. Percival, 1952).

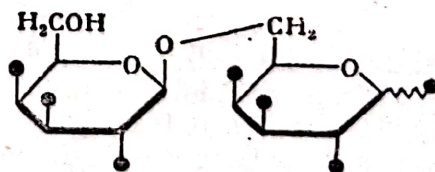
Prin sinteze enzimatică cu enzime extrase din ficat s-au obținut din D-glucoză oligoglucide cu legături diferite între resturile de D-glucoză (I. S. Lukomskaia, 1962).

Diglucide formate numai din resturi de D-galactoză. Printre produșii de hidroliză a gumei arabice (poliglucidă, p. 194) a fost găsită o diglucidă formată din două resturi de D-galactopiranoză, 3- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-D-galactopiranoza (I. Jackson și F. Smith, 1940).

Prin hidroliza galacto-arabanilor (poliglucide, p. 181) din *Larix occidentalis* s-a obținut o diglucidă formată numai din resturi de D-galac-



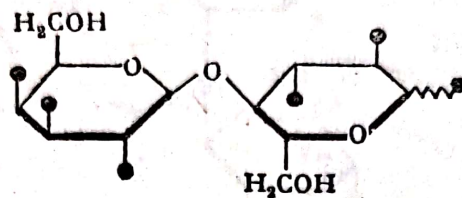
3- $[\beta$ -D-Galactopiranozil]-D-galactopiranoza



6- $[\beta$ -D-Galactopiranozil]-D-galactopiranoza

toză, 6- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-D-galactopiranoza (H. Bouveng și B. Lindberg, 1956).

DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GLUCOZĂ ȘI DE ALTĂ ALDOHEXOZĂ. Lactoza (4- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-D-glucopiranoza, zahărul de lapte) a fost considerată ca o diglucidă care se găsește numai în lapte



Lactoza

și în urină. În timpul din urmă lactoza a fost însă identificată în cantități mici în unele fructe tropice (R. Ubrich, 1952; E. J. Reithel și R. Venkataraman, 1956) și anume în :

<i>Achras sapota</i>	0,023 % din zahărul total
<i>Pontederia compechiana</i>	0,043 % „ „ „
<i>Mimusops roxburghiana</i>	0,028 % „ „ „

Lactoza a mai fost găsită în staminele de *Forsythia suspensa* (R. Kuhn și J. Löw, 1949) și printre produșii de hidroliză ai saponinelor din *Sapindus saponaria* (B. M. Amengual, 1952).

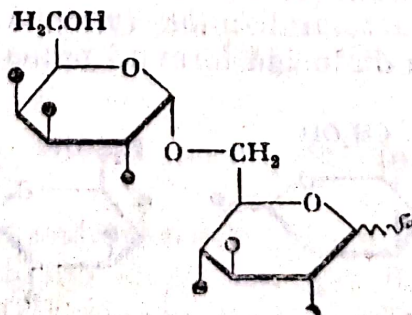
Lactoza este solubilă în apă și în acid formic, insolubilă în eter și alcool absolut. Din soluție apoasă cristalizează forma α cu 1 mol H_2O . Din apă fierbinte se obține forma β .

Acizii scindează lactoza în D-galactoză și D-glucoză. Hidroliza totală necesită o încălzire cu HCl 3% la 90°C timp de 1 1/2 oră. Hidroliza are loc mai ușor la încălzire cu acid percloric.

Drojdia de bere nu fermentează lactoza. *Bacterium lactis acidii*, *Streptococcus lactis* și alte microorganisme produc o fermentație lactică a lactozei. Unele ciuperci și anumite rase de drojdie cauzează o fermentație alcoolică a lactozei.

Lactoza se prepară din zer, după prealabila precipitare a caseinei. Lactoza a fost obținută și prin sinteză (I. F. Haskins, 1942).

Melibioza (6- $[\alpha$ -D-galactopiranozil]-D-glucopiranoza) a fost obținută pentru prima dată de M. Berthelot (1889) prin fermentarea rafinozei cu



Melibioza

drojdie, sub formă de sirop numit eucalină. Melibioza este un component al triglucidei rafinoza (C. Scheibler și H. Mittelmeier, 1889).

Prezența melibiozei libere a fost semnalată în exsudatele multor plante (C. S. Hudson și T. S. Harding, 1915).

În cantitate mică melibioza a fost găsită și în simburii de *Corylus avellana* și *colurna* și în boabele de cafea (J. Cerbulis, 1954/55), iar în cantitate mai mare în *Aconitum napellus* (S. Lascombes și J. Carles, 1956).

Melibioza cristalizează din apă sub forma β , cu 2 mol H_2O . În alcool melibioza nu este solubilă.

Drojdia de fermentație joasă hidrolizează și fermentează melibioza.

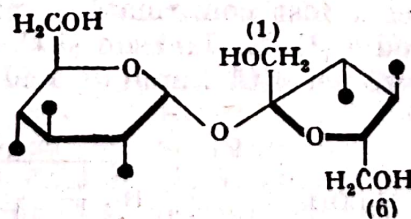
Melibioza se prepară prin hidroliza rafinozei cu acizi diluați. D-Fructoza eliberată se extrage cu alcool și eter. D-Fructoza poate fi separată din hidrolizat și prin fermentare cu drojdie de fermentație înaltă, care lasă melibioza neatacată. Melibioza a fost obținută și prin sinteză (B. Helferich și H. Brederick, 1928).

Prin hidroliza alcaloid-glicozizilor solaninei și solasoninei (vol. II) a fost obținută 3- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-galactoza, numită solabioză (R. Kuhn și colab., 1955), iar prin hidroliza tomatinei (vol. II) glucozil-galactoza, numită licobioză (R. Kuhn și J. Lów, 1953).

Prin hidroliza glucomananelor din tuberculele de *Amorphophallus*, au fost obținute două diglucide formate din resturi de D-glucoză și D-manoză și anume 4- $[\beta$ -D-glucopiranozil]- α -D-manopiranoza (F. Smith și H. C. Srivastava, 1956).

Diglucida α -D-glucopiranozil-D-galactofuranoza a fost izolată din mediile de cultură de *Betacoccus arabinosaceus* conținând galactoză și zaharoză (E. J. Bourne și colab., 1961).

DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GLUCOZĂ ȘI DE D-FRUCTOZĂ
Zaharoza (2- $[\alpha$ -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozidă, zahăr de sfeclă și de trestie de zahăr, sucroză) este cea mai răspândită diglucidă din regnul vegetal. În cantitate mai mare sau mai mică zaharoza apare în numeroase



Zaharoza

organe vegetale, în fructe, semințe, frunze etc., de obicei alături de monoglucide. Bogate în zaharoza sînt rădăcinile sfeclei de zahăr (16–27%) și tulpinile de trestie de zahăr și de sorg zaharat (14–16%).

Zaharoza era cunoscută popoarelor din antichitate, încă cu mult înaintea erei noastre. În sfecla de zahăr a fost găsită de A. S. Marggraf

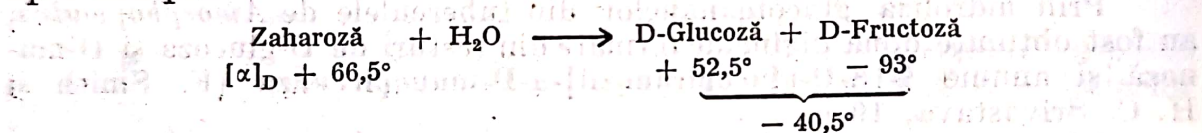
în 1747. Prima fabrică de zahăr din sfeclă a fost instalată de F. K. Achard, 1802 la Cunern în Silezia.

După natura solventului folosit, zaharoza formează cristale de forme diferite (H. E. C. Powers, 1960). Din apă, în care este ușor solubilă, cristalizează sub forma mai stabilă, în cristale mari, monocline, care trec prin recristalizare din metanol în forma mai puțin stabilă. Etanolul precipită zaharoza din soluțiile apoase.

Prin cercetări röntgenografice (C. A. Reeves, 1949) a putut fi lămurită în mare măsură configurația sterică mai exactă a zaharozei. Inelul glucopiranozic are forma scaun (v. p. 27).

Încălzită la temperaturi mai ridicate, zaharoza se transformă prin pierdere de apă într-un amestec de produși necristalizabili, numit caramel.

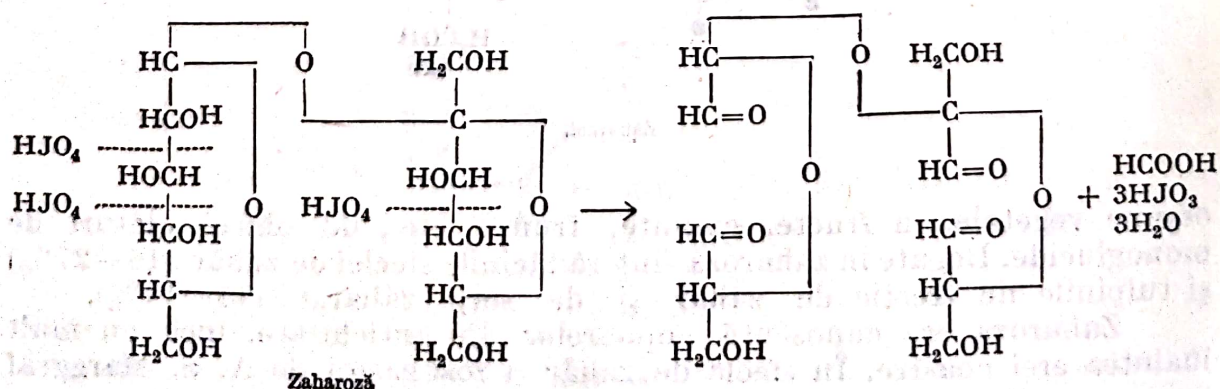
Prin fierbere îndelungată cu apă și mult mai repede sub acțiunea acizilor sau a enzimei invertaza (zaharaza), zaharoza, puternic dextrogiră, este hidrolizată, cu formarea unui amestec echimolecular de D-glucoză și D-fructoză, levogir. Amestecul levogir poartă numele de zahăr invertit. Inversiunea optică se produce din cauză că D-fructoza rotește planul luminii polarizate mai puternic spre stînga decît îl rotește D-glucosa spre dreapta



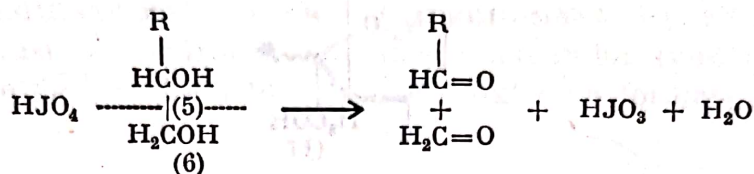
Viteza de inversiune este dependentă de concentrația în ioni de hidrogen din soluție (M. Ss. Sacharievski și K. M. Vasilenko, 1956). Acizii tari concentrați distrug după hidroliză D-fructoza.

Pentru stabilirea structurii mai exacte a zaharozei nu a fost suficientă cunoașterea produșilor de hidroliză arătați. De aceea s-a recurs la studiul produșilor de hidroliză ai octometilzaharozei care se obține prin metilarea zaharozei. Produșii de hidroliză s-au dovedit a fi 2, 3, 4, 6-tetrametilglucopiranoza și 1, 3, 4, 6-tetrametil-fructofuranoza. S-a demonstrat astfel că D-fructoza se găsește în zaharoză sub formă de D-fructofuranoză.

Structura zaharozei a fost confirmată și prin rezultatele obținute la oxidarea cu acid periodic (E. L. Jackson și C. S. Hudson, 1937). Oxidarea unui mol de zaharoză necesită 3 moli de acid periodic și apare 1 mol de acid formic



Aceasta dovedește că atât în restul de D-glucoză, cât și în restul de D-fructoză gruparea hidroxilică de la C₅ participă la formarea heterociclului oxigenat, adică restul de D-glucoză se găsește sub formă piranozică, iar restul de D-fructoză sub formă furanozică. Dacă una din grupările hidroxilice de la C₅ ar fi fost liberă, s-ar fi obținut alături de acid formic și aldehydă formică sau numai aldehydă formică, pentru că în acest caz acidul iodic ar fi rupt legătura între C₅ și C₆, cu formare de aldehydă formică



Rezultate similare se obțin și prin oxidarea zaharozei cu tetraacetat de Pb (R. C. Hocket și M. Zief, 1950).

Cu hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase zaharoza formează săruri numite zaharați. Se cunosc un mono- și un dizaharat de calciu, C₁₂H₂₂O₁₁·CaO și C₁₂H₂₂O₁₁·2CaO·2H₂O, ambii ușor solubili în apă și un trizaharat greu solubil, C₁₂H₂₂O₁₁·3CaO·3H₂O. Gradul de hidratare al acestor săruri poate fi diferit. Se cunosc și zaharați de Sr și Ba. Cu unele săruri neutre zaharoza poate da de asemenea săruri, ca de exemplu C₁₂H₂₁O₁₁·KCl·2H₂O.

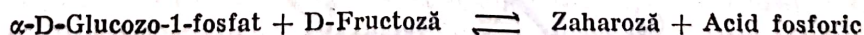
Din Na-zaharați s-au obținut produși de condensare cu derivați halogenați (W. A. P. Black și colab., 1959).

Cu anhidridă acetică și cu acid fosforic se obțin esteri acetici respectiv fosforici ai zaharozei.

Prin încălzirea zaharozei în soluție apoasă în prezență de Ca(OH)₂ sau NaOH la 225°C, sub presiune, se obține acid lactic cu randament de 40–60% (C. Boelhouwer și colab., 1960).

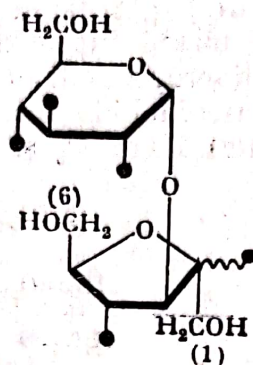
Repetatele încercări de a obține zaharoza prin sinteză chimică s-au lovit de dificultatea de a realiza dintre numeroasele posibilități existente, cuplarea D-glucosei cu D-fructoza sub formă de rest α-glucozidic și rest β-fructozidic. Se obțin de obicei diglucide izomere cu zaharoza (A. Pictet, 1928). Cu randament foarte mic zaharoza a fost obținută în topitura unui amestec format din 3, 4, 6-triacetil-D-glucosan și 1, 3, 4, 6-tetraacetil-D-fructozan (v. p. 50) (R. U. Lemieux și W. Huber, 1953).

Mai ușor se realizează sinteza enzimatică a zaharozei. Aceasta a fost efectuată pentru prima dată de A. I. Oparin și A. L. Kursanov (1928, 1931), care au demonstrat că în prezență de H₃PO₄ și fosforilază acțiunea invertazei este reversibilă, din zahăr invertit formîndu-se zaharoză. Mai târziu M. Doudorov, N. Kaplan și W. Z. Hassid (1943) au obținut zaharoză din ester α-D-glucio-1-fosforic (esterul Cori) și D-fructoză, la pH 6,85, în prezența unei enzime izolate din *Pseudomonas saccharophila*



Zaharoza se prepară industrial din sfeclă de zahăr și din trestie de zahăr.

Turanoza (3-[α -D-glucopiranozil]-D-fructofuranoza) obținută prin hidroliza acidă a triglucidei melicitoza (v. p. 111) (A. Alechin, 1889 :

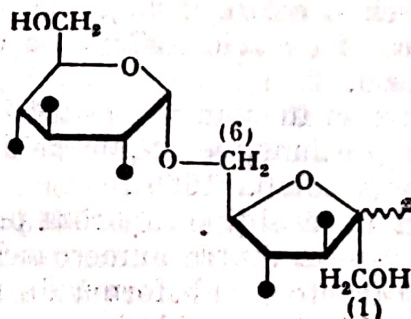


Turanoză

R. Kuhn și G. E. v. Grundherr, 1926), nu a fost întâlnită sub altă formă în natură. Constituția ei a fost lămurită mai târziu (H. S. Isbell, 1942; C. S. Hudson, 1944).

Din soluție apoasă turanoza cristalizează sub forma β . Drojdia nu fermentează turanoza.

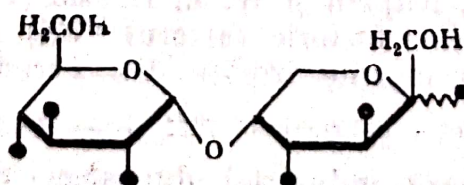
Palatinoza (6-[α -D-glucopiranozil]-D-fructofuranoza) a fost găsită printre produșii de transformare ai zaharozei, formați sub acțiunea unor



Palatinoză (structură probabilă)

bacterii (probabil *Enterobacteriaceae*) (R. Weidenhagen și L. Lorenz, 1957). Structura probabilă a palatinozei este arătată mai sus.

Leucroza (5-[α -D-glucopiranozil]-D-fructopiranoza) a fost găsită în mediul de cultură, conținând zaharoză, în care a fost crescută alga

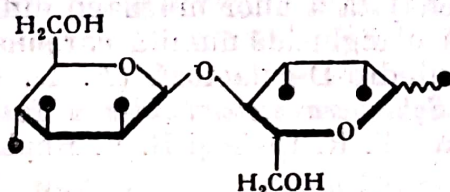


Leucroză

albastră *Leuconostoc mesenteroides* (NRRL B-512 F) (F. H. Stodola și colab., 1956) și în mediile de cultură de *Streptococcus bovis* (E. J. Bourne și colab., 1961).

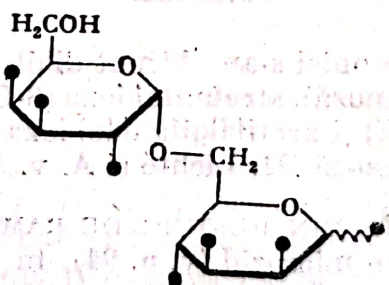
Ceratoza este o diglucidă care dă prin hidroliză D-glucoză și D-fructoză, dar a cărei structură mai exactă nu a putut fi încă lămurită. Ea a fost găsită în extractele de *Ceratonia siliqua* alături de D-xiloză, D-glucoză, D-fructoză, zaharoză și primveroză (K. Wallenfels și J. Lehmann, 1957).

DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-MANOZĂ ȘI DE D-GALACTOZĂ. Printre produșii de hidroliză ai galacto-mananilor (poliglucide, p. 180) din semințele de lucernă a fost găsită o diglucidă formată din 2 resturi



4-[β-D-Manopiranozil]-D-manopiranoză

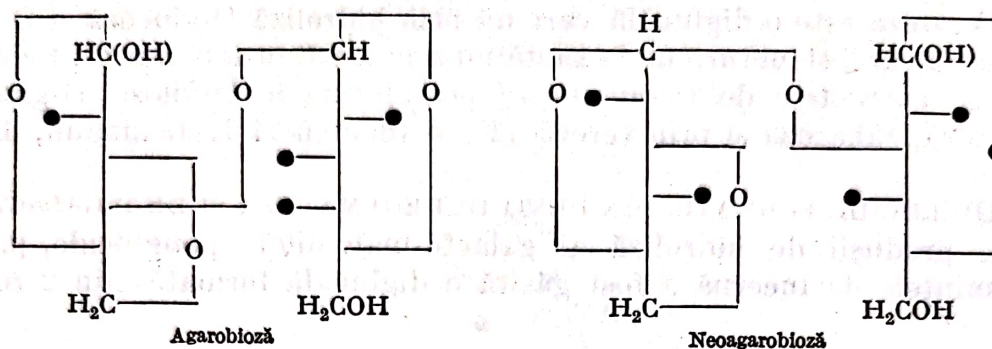
de D-manoză și anume 4-[β-D-manopiranozil]-D-manopiranoza și o diglucidă formată dintr-un rest de D-manoză și D-galactoză, 6-[α-D-galactopiranozil]-D-manopiranoza.



6-[α-D-Galactopiranozil]-D-manopiranoză

DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GALACTOZĂ ȘI DE ANHIDRO-GALACTOZĂ. Agarobioza (4-[β-D-galactopiranozil]-3,6-anhidro-L-galactopiranoza) a fost obținută în urma hidrolizei parțiale a agarului (poliglucidă, p. 167), prin hidroliză acidă, metanoliză sau mercaptoliză (C. Araki și S. Hirase, 1954).

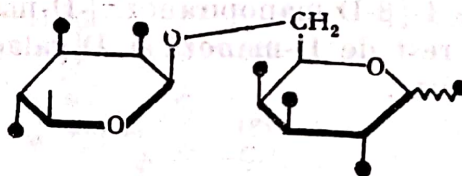
Prin hidroliza enzimatică a agarului a fost obținută **neoagarobioza** (3-[3,6-anhidro-L-galactopiranozil]-D-galactopiranoza) (C. Araki și K. Arai, 1956).



Prin hidroliza menajată a unor mucilagii din alga marină *Chondrus ocellatus*, a fost izolată o diglucidă numită **carobioza**, care este o 4-[β-D-galactopiranozil]-3, 6-anhidro-D-galactoză (A. N. O'Neill, 1955).

Din gumele de *Schrebera swietenoides* a fost obținut un digalactozid, numit **swietenoză** (T. R. Ingle și B. V. Bhide, 1956).

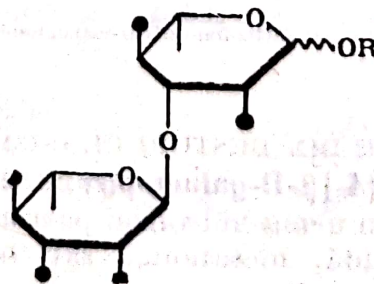
DIGLUCIDE FORMATE DIN HEXOZĂ ȘI METILOZĂ. **Robinobioza** (6-[β-L-ranopiranozil]-D-galactoză) constituie un produs de hidroliză a glicozidului robinina (G. Zemplén și colab., 1935, 1941).



Robinobioză

Din glicozizi cardiotonici s-au obținut **digilanidobioza** (4-[β-D-glucopiranozil]-D-digitoxopiranoză), **strofantobioza** (3-O-metil-4-[β-D-glucopiranozil]-D-digitoxopiranoză) și **acetildigilanidobioza** (3-O-acetil-4-[β-D-glucopiranozil]-D-digitoxopiranoză) (H. Lichté și A. v. Wartburg, 1961).

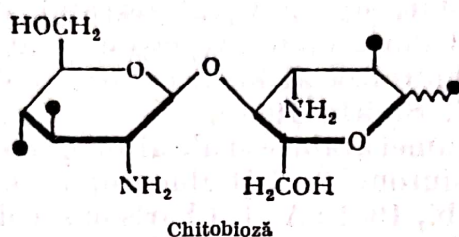
DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE RAMNOZĂ. Din *Pseudomonas aeruginosa* a fost izolat un microzid (v. p. 94), în care acidul β-hidroxi-n-



Microzid

decanoic (R din formulă) este esterificat cu o diglucidă formată din două resturi de L-ramnoză (F. G. Jarvis și M. J. Johnson, 1949).

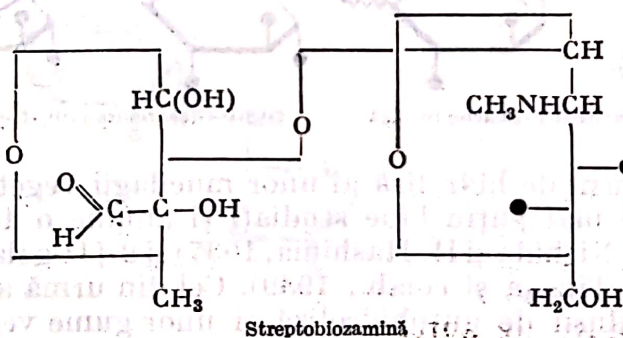
DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GLUCOZAMINĂ. Chitobioza (4-[β -D-glucosaminopiranozil]-D-glucosamino-piranoza) se obține alături



de oligoglucide mai superioare prin hidroliză acidă, incompletă, a chitinei (poliglucidă, p. 175) (L. Zechmeister și G. Tóth, 1931—1934).

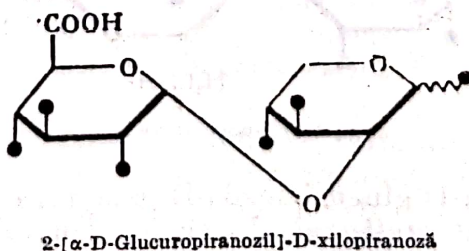
Sub formă de octoacetilderivat cristalizat, chitobioza a fost obținută prin acetoliza chitinei de origine animală (M. Bergmann și colab., 1931).

Streptobiozamina, formată din N-metil-L-glucosamină și L-streptoză, constituie un component al antibioticului streptomicina (N. G. Brink și colab., 1945/46; F. A. Kuehl și colab., 1946, 1948).



DIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE ACID URONIC ȘI DE ALDOZĂ. ACIZI ALDOBIURONICI. Prin acizi aldobiuronic se înțeleg diglucide formate dintr-un rest de acid uronic și unul de aldoză.

2-[α -D-Glucopiranozil]-D-xilopiranoza este un acid aldobiuronic care apare printre produșii de hidroliză ai hemicelulozelor din știuleții



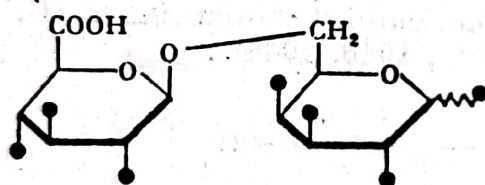
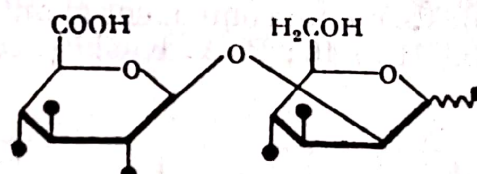
de porumb (R. L. Whistler și L. Hough, 1953), din tărițele de ovăz (E. L. Falconer și G. A. Adams, 1956), din cojile boabelor de porumb (M. Montgomery și F. Smith, 1957), cât și printre produșii de hidroliză ai unor gume vegetale (J. H. Hamilton și colab., 1957).

Printre produșii de hidroliză ai hemicelulozelor din tărițele de grâu, a fost găsit în afara acidului aldobiuronic de mai sus și derivatul acestuia metilat la gruparea $-\text{OH}$ de la C_4 al restului de acid D-glucuronic (G. A. Adams și C. T. Bishop, 1956). Același derivat metoxilat a fost găsit și printre produșii de hidroliză ai hemicelulozelor din *Tsuga heterophylla* (G. G. S. Dutton și F. Smith, 1956).

În hidrolizatele gumei arabice și ale altor gume din *Acacia* (v. p. 193) a fost găsit acidul aldobiuronic 6- $[\beta\text{-D-glucuropiranozil}]\text{-D-galactopiranoza}$ (W. N. Howarth și colab., 1931; A. J. Charlson și colab., 1955). Această diglucidă a fost obținută și prin sinteză (R. D. Hotchkiss și W. F. Goebel, 1936).

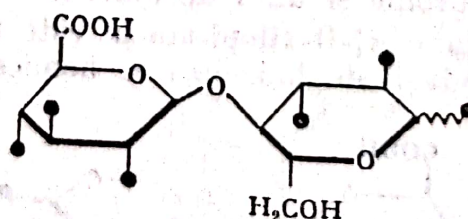
Prin autohidroliza altor gume vegetale s-a obținut acidul aldobiuronic 4- $[\text{4-O-metil-D-glucuropiranozil}]\text{-D-galactopiranoza}$ (G. O. Aspinall și colab., 1956).

Prin hidroliza gumei de Damson (v. p. 197) s-a obținut acidul aldobiuronic 2- $[\beta\text{-D-glucuropiranozil}]\text{-D-manopiranoza}$ (E. L. Hirst și J. K. N. Jones, 1938).

6- $[\beta\text{-D-Glucuropiranozil}]\text{-D-galactopiranoză}$ 2- $[\beta\text{-D-Glucuropiranozil}]\text{-D-manopiranoză}$

Printre produșii de hidroliză ai unor mucilagii vegetale s-au obținut acizi aldobiuronici mai puțin bine studiați și anume o 4- $[\text{D-glucuropiranozil}]\text{-D-xiloză}$ (K. Nishida și H. Hashima, 1937) și 2- $[\text{D-galacturopiranozil}]\text{-L-ramnoză}$ (R. S. Tipson și colab., 1939). Cel din urmă acid aldobiuronic apare printre produșii de autohidroliză ai unor gume vegetale.

Acidul β -celobiuronic, 4- $[\beta\text{-D-glucuropiranozil}]\text{-D-glucopiranoză}$, a fost obținut prin hidroliza unor poliglucide microbiene (v. p. 200) și sintetic din 1, 6-anhidrocelobioză (B. Lindberg și L. Selleby, 1960).

Acid β -celobiuronic

4-O- $[\text{4-O-metil-}\alpha\text{-D-glucuronozil}]\text{-D-galactoza}$ este un acid aldobiuronic izolat din *Fagara xanthoxyloides* (F. G. Torto, 1961).

În hidrolizatele unor poliglucide din *Ulva lactuca*, *Acrosiphonia centralis* și *Enteromorpha compressa* a fost găsită 4-O- β -D-glucuronozil-L-ramnoza (E. Percival și colab., 1959, 1962). Numeroși acizi aldobiuronicici au fost obținuți din lemnul de *Pinus pinaster* prin hidroliză parțială urmată de separări cromatografice (A. Roudier și L. Eberhard, 1958).

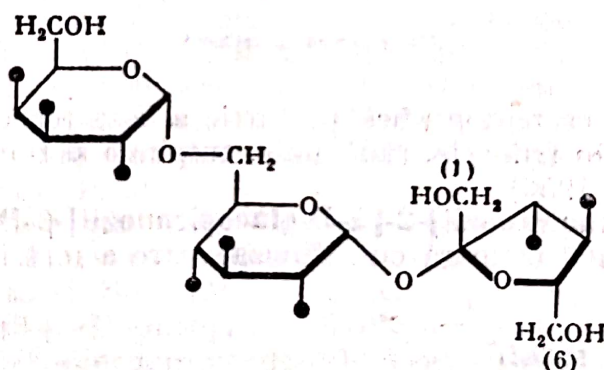
Acizi aldobiuronicici, ca acizii 3-D-xilo-L-arabofuranozil-uronic, 6-D-galacto- β -D-galactopiranozil-uronic etc., s-au obținut la hidroliza unor poliglucide oxidate cu O_2 în prezență de Pt (G. O. Aspinall și colab., 1959).

Un diglucuronozid este și componentul glucidic al glicozidului terpenoidic numit acidul glicirhizinic (W. Voss și J. Pfirschke, 1937; B. Lythgoe și S. Trippett, 1950).

TRIGLUCIDE

În regnul vegetal se întâlnesc triglucide libere sau sub formă de glicozizi. Se cunosc și triglucide obținute prin hidroliza unor poliglucide.

Rafinoza sau melitoza 6-[α -galactopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozida, α -galactozil-zaharoza), izolată mai întâi din mana de *Eucalyptus* sp. (M. Berthelot, 1856) și numită melitoza, apare în canti-



Rafinoză

tate mică în multe organe de plante, în special în semințe, cum sînt cele de bumbac, grâu, secară etc. (E. Schulze și S. Frankfurt, 1894; W. N. Haworth și colab., 1923; R. Duperon, 1955). În cantitate mai mare (pînă la 68%) se găsește în mana de *Eucalyptus* australian (A. Ebert, 1908). Rafinoza însoțește în cantitate mică zaharoza în sfecla de zahăr. Ea se acumulează în cantitate de 1,5—4% în melasa de sfeclă de zahăr, nu însă în cea de trestie de zahăr. Din melasă rafinoza a fost preparată pentru prima dată de D. Loiseau (1876).

Din apă, în care este moderat solubilă, rafinoza cristalizează cu 5 mol H_2O . În piridină rafinoza se solvă ușor, în metanol este puțin solubilă.

Prin hidroliză acidă totală rafinoza este scindată în D-galactoză, D-glucoză și D-fructoză. Hidroliza parțială, cu acizi diluați, duce

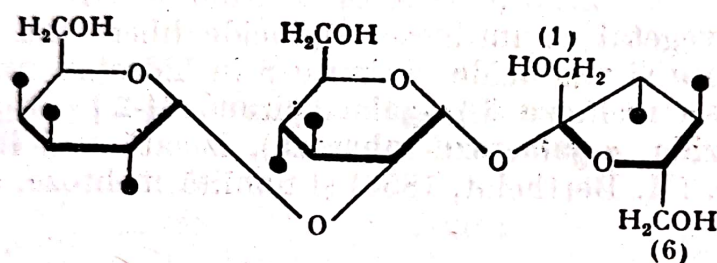
la D-fructoză și diglucida melibioză (v. p. 100). Prin hidroliză enzimatică se obțin, după natura enzimei folosite, produși diferiți. Invertaza din drojdie scindează rafinoza, ca și acizii diluați, în D-fructoză și melibioză, iar α -galactozidaza din emulsină în D-galactoză și zaharoză, ceea ce confirmă structura rafinozei.

Cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și $\text{Sr}(\text{OH})_2$ rafinoza formează zaharați.

Prepararea rafinozei se face cel mai bine din semințele de bumbac sau din mana de *Eucalyptus*.

Rafinoza a fost obținută și prin sinteză enzimatică (A. V. Blagoveshchenschi, 1930).

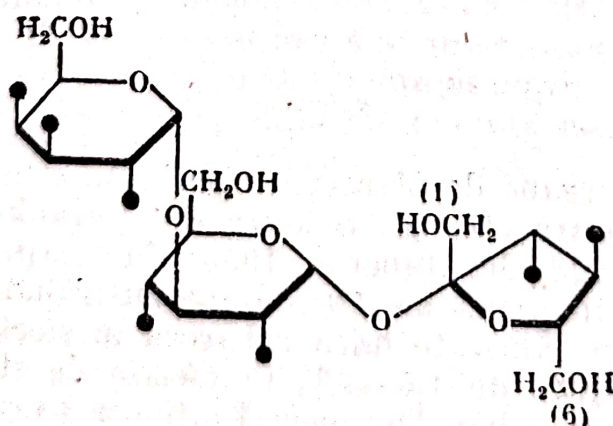
Umbeliferoza sau izorafinoza (2-[α -D-galactopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozida), izomeră cu rafinoza, a fost izolată din rădăcinile de *Angelica arangelica*, subsp. *norvegica* și alte *Umbelliferae* (A. Wickstrom și A. B. Svendsen, 1956).



Umbeliferoză (Izorafinoză)

Prin analiză cromatografică pe hîrtie a fost pusă în evidență prezența izorafinozei în frunzele, rădăcinile, tulpinile și florile multor plante (A. B. Svendsen, 1956).

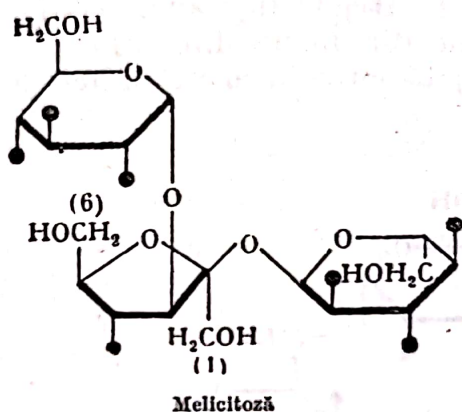
3-[α -D-galactopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozida este o altă triglicidă izomeră cu rafinoza, care a fost izolată din *Lolium*



3-[α -D-Galactopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozidă

perenne și din *Festuca pratensis* (A. M. MacLeod și H. Mc. Corquodale, 1958).

Melicitoza (3-[α -D-glucopiranozil]-[β -D-fructofuranozil]- α -D-glucopiranozida) se găsește în mana multor arbori, cum este mana indiană (*Alhaghi maurorum*), mana persiană (*Terenshabin*), mana *Alhaghi camelorum* (A. Villiers, 1877; N. F. Ivanova, 1937) și alte mana. A fost obținută pentru prima dată de M. Berthelot (1856, 1859) din mana de *Pinus*

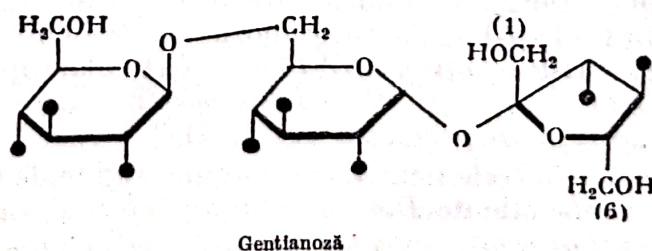


Larix (frânzuzește mèleze, de unde numele de melicitoză). În cantitate mare, pînă la 40 %, melicitoza se găsește în exsudatele frunzelor de tei și de plop (L. Maquenne, 1893). A fost identificată și în mierea provenită din apropierea pădurilor de conifere (F. E. Nottbohm și F. Lucius, 1929). Îndeosebi în anii secetoși, cînd albinele culeg, din lipsa unor cantități suficiente de nectar, exsudate ale plantelor, mierea conține cantități mai mari de melicitoză, pe care albinele nu o mistuie.

Din apă, în care este mai puțin solubilă decît zaharoza, cristalizează cu 2 molecule de apă.

Prin hidroliză totală melicitoza este scindată în două molecule de D-glucoză și una de D-fructoză. Prin hidroliză parțială, cu acizi slabi, se obține D-glucoză și diglucida turanoza (v. p. 104).

Gentianoza (6-[β -D-glucopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranozida, 6-[β -D-glucopiranozil]-zaharoza) are o structură asemănătoare cu a rafinozei, dar în locul restului de D-galactoză se găsește un rest de D-glucoză sub forma β . Gentianoza a fost izolată din rădăcinile de

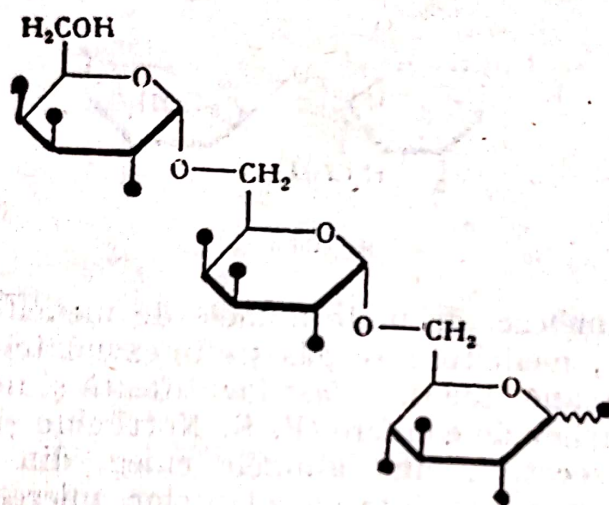


Gentiana lutea (A. Meyer, 1882) și din numeroase alte gentiane (M. Bridel, 1914, 1920).

Prin hidroliză totală cu acizi mai concentrați, gentianoza este scindată în două molecule de D-glucoză și una de D-fructoză. Acizii slabi și enzimele invertaza și gentiobiaza hidrolizează gentianoza în D-fructoză și gentiobioza (v. p. 97), iar emulsina în D-glucoză și zaharoză.

Cu ajutorul enzimei gentiobiaza s-a realizat sinteza enzimatică a gentianozei din D-glucoză și zaharoză (E. Bourquelot și M. Bridel, 1920).

Maninotrioza (6-[α -D-galactopiranozil]-6-[α -D-galactopiranozil]-D-glucopiranoza) se obține din mana diferitelor varietăți de *Fraxinus*, cât și prin hidroliza menajată cu acid acetic diluat a tetraglucidei stahioza



Maninotrioza

(v. p. 116) (C. Tanret, 1902 ; C. Neuberg și S. Lachmann, 1910 ; H. Bierry, 1912 ; M. Adams și colab., 1943). În cantitate mică a fost găsită și în simburii de *Corylus avellana* și *colurna* (J. Cerbulis, 1955).

Maninotrioza cristalizează din apă cu 3 mol H_2O . Hidroliza totală duce la două molecule de D-galactoză și una de D-glucoză.

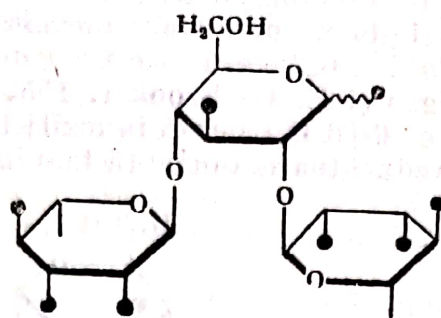
Drojdia fermentează încet maninotrioza.

În rădăcinile de *Cucubalus baccifer* au fost găsite alături de alte oligoglucide, triglucidele lichnoza și izolichnoza (J. E. Courtois și U. Ariyoshi, 1960, 1962). Lichnoza este o α -D-glucopiranozil-(1-2)- β -D-fructofuranozil-(3-1)- α -D-galactopiranoză și izolichnoza, o α -D-glucopiranozil-(1-2)- β -D-fructofuranozil-(3-1)- α -D-galactopiranoză. Lichnoza și izolichnoza sînt însoțite în *Cucubalus baccifer* între altele și de tetraglucidele lichenoza și izolichenoza (v. p. 117).

Oligoglucide din seria lichnozei și anume triglucide pînă la octaglucide se găsesc și în rădăcinile de *Dianthus caryophyllus* și alte *Caryophyllaceae*.

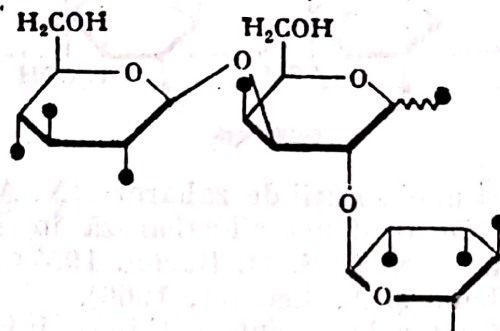
Din *Helianthus tuberosus* a fost izolată triglucida α -D-glucopiranozil-(1-2)- β -D-fructofuranozil-(1-2)- β -D-fructofuranoza, în care resturile de D-fructoză sînt unite ca și în cazul inulinei prin legături 1-2 (I.R. Rominski și colab., 1962).

Chacotrioza, componentul glucidic al alcaloid-glicozidului chaconina, este o L-ramno-D-gluco-L-ramnopiranoză (R. Kuhn și colab., 1955).



Chacotrioză

Solatrioza este D-gluco-D-galacto-L-ramnopiranoza, componentul glucidic al alcaloid-glicozizilor solanina și solasonina (L.H. Briggs și L. C. Vining, 1953; R. Kuhn și colab., 1955).



Solatrioza

Alte triglucide mai puțin bine studiate sînt :

Planteoza, izomeră cu rafinoza, de care se deosebește prin faptul că restul de α -D-galactopiranoză este legat de C₆ al restului fructofuranozic al zaharozei (D. French și colab., 1953). Planteoza a fost găsită în rădăcinile de *Plantago* (N. Wattiez și M. Hans, 1943), în semințele de *Nicotiana tabacum* (E. Wada și K. Yamazaki, 1951) și în semințele de *Mentha* (D. French și colab., 1959).

Labioza, formată din două resturi de D-fructoză și unul de D-galactoză, a fost găsită în *Eremostachys labiosa* (S. M. Strepcov, 1937, 1939).

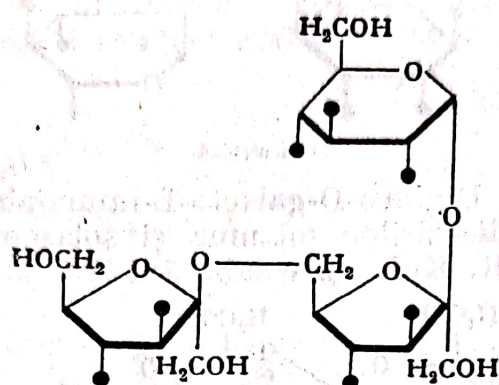
Robinoza, formată din două resturi de L-ramnoză și unul de D-galactoză, a fost obținută prin hidroliza enzimatică a glicozidului robinina (G. Zémplén și A. Gerecs, 1938).

Ramninoza, izomeră cu robinoza, a fost obținută prin scindarea enzimatică a glicozidului xantoramnina (Ch. și G. Tanret, 1889; H. ter Meulen, 1911; C. Charaux, 1924).

Scilatrioza, formată din două molecule de D-glucoză și una de L-ramnoză, a fost obținută din glicozidul glucosclaren A (A. Stoll și colab., 1952), **strofantotrioza**, formată din două molecule de D-glucoză și o moleculă de cimaroză, constituie un produs de scindare a glicozizilor strofantozid și echujina (A. Stoll și colab., 1937; J. C. Hess și colab., 1952), **licaroza**, formată din două molecule de D-glucoză și o moleculă de galactoză, a fost obținută din glicozidul tomatina (R. Kuhn și J. Löw, 1953).

Musenoza, obținută prin hidroliza glicozidului musenina, este o 3-[L-arabopiranozil]-6-[L-arabopiranozil]-D-glucopiranoză (R. Tschesche și D. Forstmann, 1957) și glucoramnotrioza formată din două molecule de L-ramnoză și o moleculă de D-glucoză este un component al glicozidului solamargina (L. H. Briggs și E. G. Brooker, 1953).

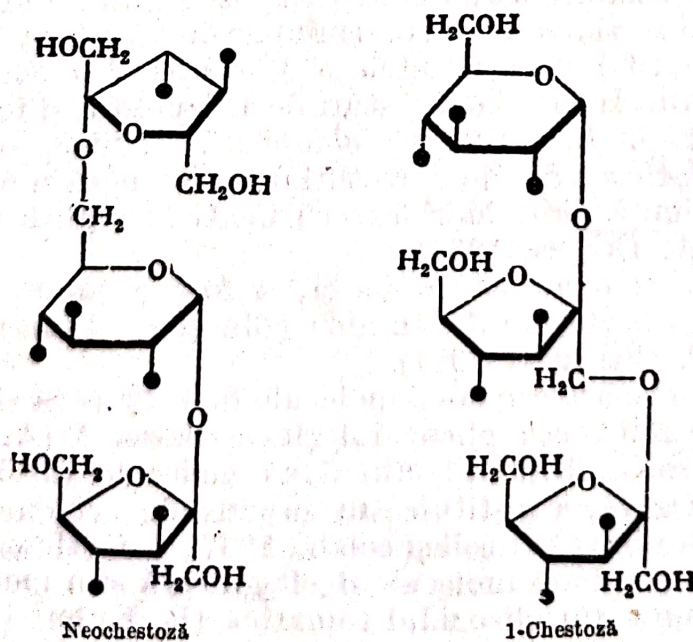
6-Chestoza este o 6-[β -D-fructofuranozil]-1-[β -D-fructofuranozil]- α -D-glucopiranozidă nereducătoare, obținută mai întâi prin acțiunea inver-



6-Chestoză

tazei din drojdie asupra unei soluții de zaharoză (N. Albon și colab., 1953) și găsită apoi alături de 1- β -fructozil-zaharoză în *Helianthus tuberosus* (J. Edelman, 1956), în ceapă (J.S. D. Bacon, 1957) și în spicele de grâu și ovăz (H. N. Schlubach și F. Lederer, 1960).

Tot prin transfructozidare, sub acțiunea invertazei din drojdie asupra zaharozei, a fost obținută neochestoza, care este o 6-[β -D-fructofuranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranoză (D. Gross și colab., 1954) și l-chestoza, care este o 1-[β -D-fructofuranozil]-1-[β -D-fructofuranozil]- α -D-glucopiranoză (J. C. D. Bacon și D. J. Bell, 1953)



Neochestoză

1-Chestoză

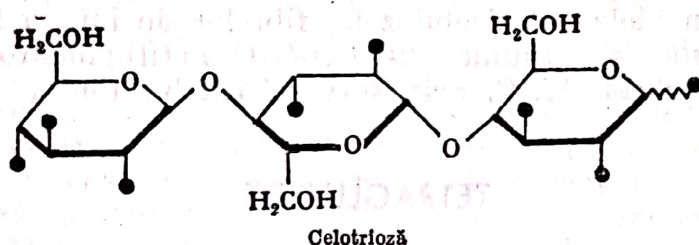
Neochestoza a fost găsită alături de 6-chestoza în spicele de grâu și ovăz (H. H. Schlubach și J. Berndt, 1961).

Din D-glucoză și D-fructoză a fost obținută prin biosinteză cu ajutorul unei enzime din *Aspergillus niger*, triglucida 6- $[\alpha$ -D-glucopiranozil]-2- $[\alpha$ -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranoza (S. A. Barker, 1957).

Penicillium chrysogenum sintetizează din lactoză prin acțiunea unei transgalactozidaze, triglucida 6- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-4- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-D-glucopiranoza (A. Ballo și S. Russi, 1960).

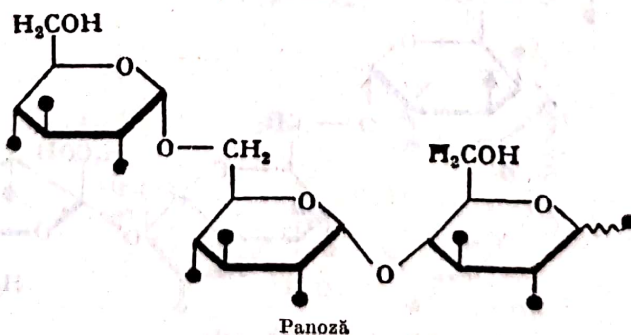
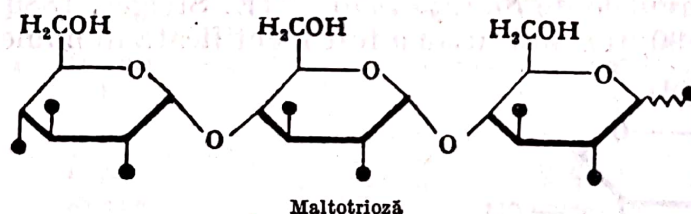
S-au obținut numeroase triglucide și prin hidroliza unor poliglucide. Astfel:

Celotrioza, formată din trei resturi de D-glucoză legate 1,4- β -glicozidic, se izolează din produșii de hidroliză incompletă ai celulozei (R. Willstätter, 1929; L. Zechmeister, 1931).



Recent celotrioza a fost obținută cristalină și cercetată cu ajutorul razelor X (W. G. Ferrier, 1962).

Maltotrioza (4- $[\alpha$ -maltozil]-D-glucosa) și **panoza** (4- $[\alpha$ -izomaltozil]-D-glucosa) au fost obținute prin hidroliza amilopectinei (v. p. 146) (A. Thompson și M. L. Wolfrom, 1951).



Prin degradarea chitinei s-a obținut, alături de alte glucozamine oligomere, și chitotrioza (v. chitina, p. 175).

Prin acetoliza konjak-mananului (v. p. 179) s-a obținut o di-D-manozil-D-glucopiranoza (K. Nishida și H. Heshima, 1931/32).

Din produșii de hidroliză enzimatică ai xilanilor (v. p. 177) din paie de grâu, cu ajutorul unei enzime izolate din ciuperca *Myrothecium verrucaria*, a fost separată triglucida 3- $[\alpha$ sau β -L-arabofuranozil]-4- $[\beta$ -xilopiranozil]-D-xilopiranoza (C. T. Bishop, 1956).

Printre produșii de hidroliză acidă ai galacto-mananilor (v.p. 180) din semințele de lucernă a fost găsită triglucida 4- $[\beta$ -D-manopiranozil]-4- $[\beta$ -manopiranozil]-D-manopiranoza (M. E. Henderson și colab., 1958).

Prin hidroliza incompletă a chitinei se obține alături de chitobioză (v. p. 107) și chitotrioza, formată din trei resturi de D-glucozaminopiranoză legate 1,4- β -glicozidic (L. Zechmeister și G. Toth, 1939).

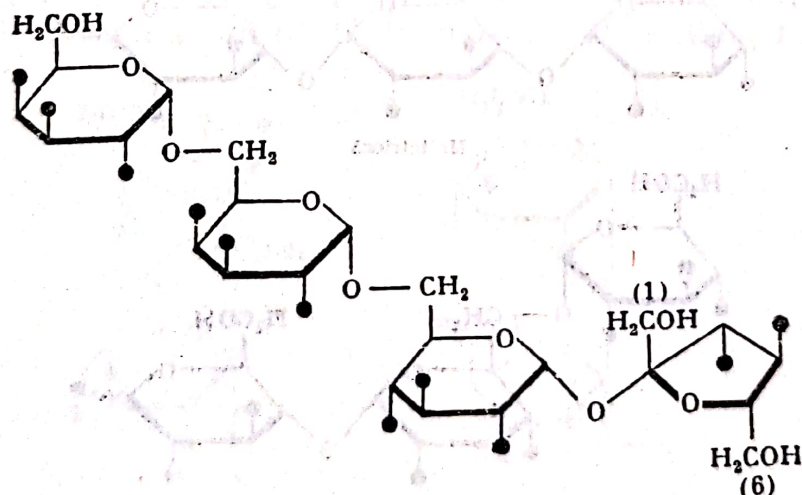
Acizi aldotriuronici. Printre produșii de autohidroliză ai unor gume vegetale (v.p. 193) a fost găsit acidul aldotriuronic 2- $[\text{D-galacturopiranozil}]$ -4- $[\text{L-ramnopiranozil}]$ -D-galactopiranoza (G. O. Aspinall și colab., 1956).

Din poliglucidele (hemicelulozele) fibrelor de iută a fost izolat un acid aldotriuronic și anume 2- $[\alpha$ -D-(4-O-metil)-glucuronozil]-4- $[\beta$ -D-xilopiranozil]-D-xiloză (H. C. Srivastava și colab., 1961).

TETRAGLUCIDE

În regnul vegetal au fost găsite câteva tetraglucide în stare liberă; alte tetraglucide s-au obținut prin hidroliza incompletă a unor poliglucide.

Stahioza sau maneotetraoza (6- $[\alpha$ -galactopiranozil]-6- $[\alpha$ -galactopiranozil]-2- $[\alpha$ -D-glucopiranozil]- β -D-fructofuranoza; α -D-galactozil- α -D-galactozil-zaharoza) numită și lupeoză sau ciceroză este mult răspândită în regnul vegetal. A fost găsită mai întâi în semințele de *Lupinus luteus* și în tuberculele de *Stachys tubifera* (E. Steiger, 1886; A. v. Planta și E. Schulze, 1890/91). Mai târziu a fost identificată în numeroase semințe,



Stahioză (maneotetraoză)

ca cele de fasole, soia, linte, mazărice, trifoi, mentă etc. (J. Vintilescu, 1909; E. Schulze, 1910; C. Neuberg, 1910; G. Tanret, 1912; A. Sosa și colab., 1955; D. French și colab., 1959; J. E. Courtois și colab., 1959/60). Stahioza se găsește de cele mai multe ori alături de rafinoză și zaharoză.

Ea se izolează cel mai bine sub formă de sare de Sr greu solubilă. Stahioza cristalizează cu 4,5 mol H_2O , care se pierde treptat la uscare (R. S. Shallenberger, 1961).

Prin hidroliză totală stahioza este scindată în 2 molecule de D-galactoză, o moleculă de D-glucoză și o moleculă de D-fructoză. Hidroliza cu acid acetic diluat sau hidroliza enzimatică cu invertază duce la scindare în maninotrioza (v. p. 112) și D-fructoză (G. Tanret, 1903; M. Adams și colab., 1943). Sub acțiunea α -galactozidazei din emulsina de migdale s-a obținut transformarea stahiozei în rafinoză și zaharoză (D. French și colab., 1953).

Lichenoza este o 6-[α -D-galactopiranozil]-2-[α -D-glucopiranozil]-1-[β -D-fructofuranozil]- α -D-galactopiranoză, găsită în rădăcinile de *Lych-nis dioica*, *Cucubalus baccifer* și *Silene inflata* (A. Archambault și colab., 1956, 1958; R. Paquin, 1958; S. Hatanaka, 1959).

Enzima α -D-galactozidaza scindează lichenoza în două molecule de D-galactoză și o moleculă de zaharoză.

În plantele arătate lichenoza este însoțită de cantități mici de izo-lichenoză, având structura: α -D-galact. 1-6- α -D-gluc. 1-2- β -D-fruct. 3-1- α -D-galact. (A. Wickström și colab., 1959; J. E. Courtois și U. Ariyoshi, 1960).

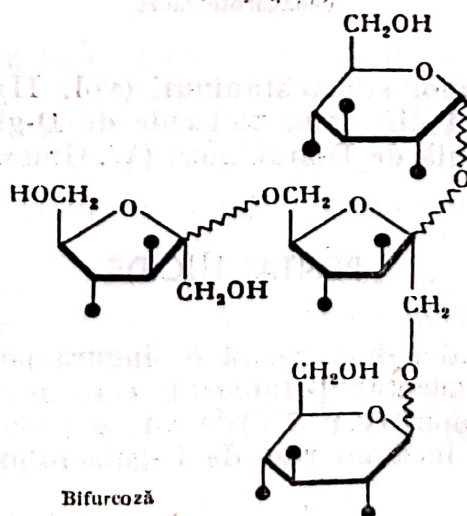
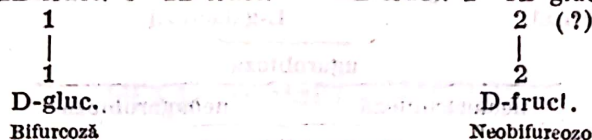
Sesamoza, izolată din semințele de *Sesamum indicum* cu structura probabilă: α -D-gluc. 1-2- β -D-fruct. 6-1- α -D-galact. 6-1- α -D-galact. (J. H. Pazur și colab., 1958; S. Hatanaka, 1959).

Secaloza, formată din patru resturi de D-fructoză, a fost izolată din spicele de secară (E. Schulze și S. Frankfurt, 1894, 1899; H. H. Schlubach și Ch. Bandmann, 1939).

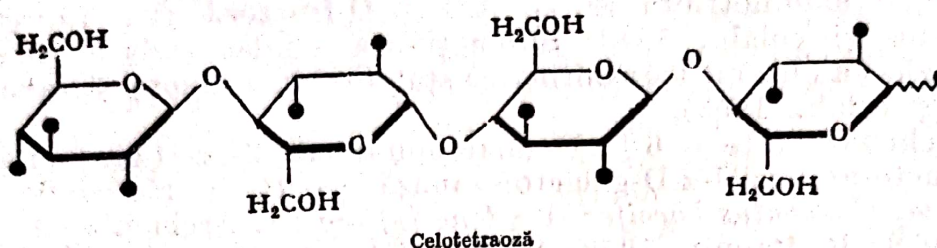
În spicele de secară și de ovăz au mai fost găsite tetraglucidele bifurcoza și neobifurcoza, cu structurile arătate mai jos (H. H. Schlubach și colab., 1958, 1961).

D-gluc. 1-2D-fruct. 6-2D-fruct.

D-fruct. 2-1D-gluc. 6-2D-fruct.



Celotetraoza, formată din patru resturi de D-glucoză legate 1,4- β -glicozidic se obține prin hidroliza celulozei cu acizi minerali tari și precipitarea fracționată a produșilor de hidroliză (R. Willstätter, 1929; L. Zechmeister, 1931).

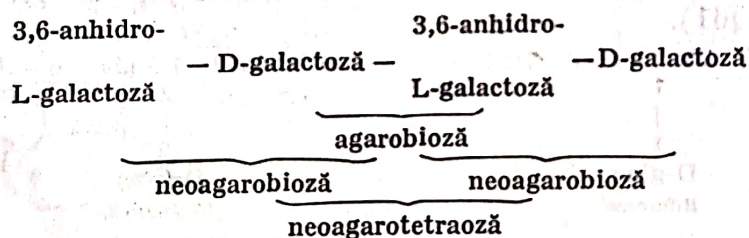


Celotetraoza este moderat solubilă în apă; gustul ei este dulce.

Maltotetraoza, formată din patru resturi de D-glucoză, a fost găsită sub formă de derivat metilat printre produșii de hidroliză ai amidonului metilat (K. Freudenberg și colab., 1930, 1932).

Neoagarotetraoza este o tetraglucidă formată din două resturi de 3,6-anhidro-L-galactoză și două resturi de D-galactoză, care a fost obținută prin hidroliza enzimatică a agarului (v. p. 167) (C. Araki și K. Arai, 1957).

Neoagarotetraoza poate fi considerată ca fiind formată din două molecule de neoagarobioză (v. p. 106):

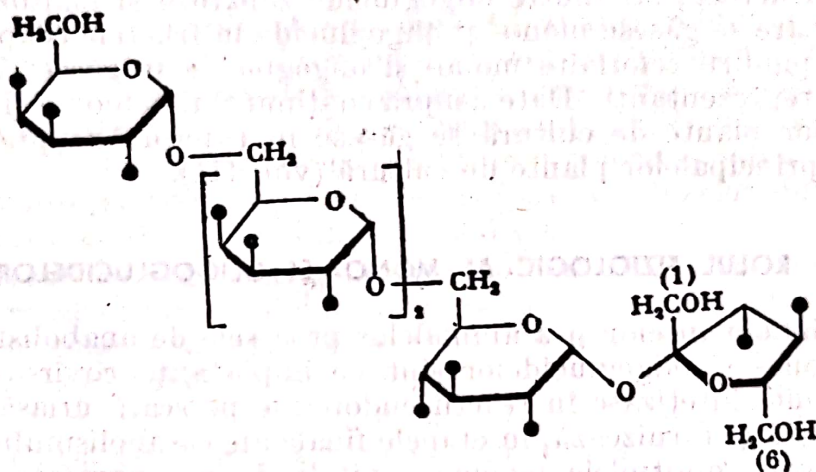


Prin hidroliza unor sumachtaninuri (vol. II) metilate s-a obținut o tetraglucidă formată din două molecule de D-glucoză, o moleculă de L-ramnoză și o moleculă de D-arabinoză (W. Grassmann și colab., 1961).

PENTAGLUCIDE

În regnul vegetal a fost găsită o singură pentaglucidă și anume: **Verbascosa** (6-[α -D-galactozil]-stahioza), care poate fi considerată ca fiind formată din stahioză (v. p. 116) de care se găsește atașată la restul de D-galactoză terminal încă un rest de D-galactopiranoză legat 1,6- α -glicozidic.

Verbascoza a fost găsită mai întâi în rădăcinile de *Verbascum thapsus* (E. Bourquelot și M. Bridel, 1910), apoi în rădăcinile de *Teucrium cana-*



Verbascoză

dense (G. U. Wild și D. French, 1953), de *Verbascum thapsiforme* (H. Herissey și colab., 1954), de *Salvia pratensis* (J. E. Courtois și colab., 1956), în boabele de cacao (J. Cerbilus, 1956) și în *Ajuga nipponensis* (J. E. Courtois și colab., 1960).

HEXA- ȘI HEPTAGLUCIDE

Din unele poliglucide s-au putut obține prin hidroliză menajată hexa- și heptaglucide în amestec cu alte oligoglucide mai inferioare. Astfel de amestecuri rezultă de exemplu la degradarea menajată a xilanilor (v. p. 177) (R. L. Whistler, 1951, 1953).

Ajugoza este o hexaglucidă formată din patru resturi de D-galactopiranoză, unul de glucopiranoză și unul de D-fructopiranoză, găsită în rădăcinile de *Ajuga nipponensis* (S. Murakami, 1941) și de *Verbascum thapsiforme* (H. Herissey și colab., 1954), cât și în semințele de *Vicia sativa* și rădăcinile de *Salvia pratensis* (J. E. Courtois și colab., 1956).

Oligoglucidele descrise mai sus, obținute prin hidroliza poliglucidelor sau a unor derivați ai poliglucidelor, sînt importante pentru stabilirea structurii poliglucidelor.

RĂSPÂNDIREA ÎN REGNUL VEGETAL A MONO- ȘI OLIGOGLUCIDELOR

În cantitate mică se găsesc mono- și oligoglucide libere în toate organele plantelor. Dintre monoglucide cele mai frecvent întâlnite sînt D-glucosa și D-fructoza, iar dintre oligoglucide zaharoza și maltoza. În cantitate mai mare se găsesc mono- și oligoglucide în fructele coapte. Indicații asupra răspîndirii celorlalte mono- și oligoglucide se găsesc la descrierea diferiților reprezentanți. Date asupra conținutului în mono- și oligoglucide al diferitelor plante de cultură se găsesc în capitolul asupra compoziției chimice a principalelor plante de cultură (vol. III).

ROLUL FIZIOLOGIC AL MONO- ȘI OLIGOGLUCIDELOR

În viața plantelor și a animalelor procesele de anabolism și catabolism al mono- și oligoglucidelor sînt de importanță covârșitoare. Monoglucidele sînt sintetizate în reacții endoterme pe scară uriașă în procesul de fotosinteză și furnizează, în etapele finale ale catabolismului glucidelor, energie pentru multiplele fenomene vitale de pe suprafața pămîntului. Monoglucidele servesc la biosinteza oligoglucidelor, a poliglucidelor și a numeroase alte substanțe din organisme vegetale și animale.

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DETERMINARE A MONO- ȘI OLIGOGLUCIDELOR

Extracția. Deoarece oligoglucidele pot suferi în decursul extragerii din materialul vegetal hidrolize enzimatică și în unele cazuri acide, se impune inactivarea enzimelor și neutralizarea acidității sucului vegetal. Inactivarea enzimelor se realizează prin congelare sau prin încălzirea rapidă a sucului presat sau a extractelor. Extracția se face cu apă sau cu alcool apos (60—80 %), la rece sau la cald. Extractele conțin pe lîngă mono- și oligoglucide și alte substanțe, ca poliglucide solubile, proteide etc., care se separă (defecare) prin precipitare cu reactivi potriviți (alcool 96 %, acetat de plumb, acid tricloracetic etc.) și săruri care se separă cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Recunoașterea mono- și oligoglucidelor se face prin reacții de culoare bazate pe transformarea ozelor în furfurool sau derivați ai furfuroolului sub acțiunea acizilor (v.p. 36) sau prin reacții care se bazează pe caracterul reducător al glucidelor.

Principalele reacții de culoare sînt :

Reacția Molisch. La tratarea soluției de cercetat cu H_2SO_4 concentrat, α -naftol și alcool apare o colorație violetă (M. Molisch, 1886). Reacția este dată și de poliglucide.

Reacția cu β -naftolul. Cu H_2SO_4 concentrat și β -naftol pentozele dau o colorație albastră, iar hexozele o colorație verde-brună, permițînd diferențierea pentozelor de hexoze.

Reacția Tollens. Soluția alcoolică tratată cu HCl concentrat și naftoresorcină dă o colorație sau precipitat violet-albastru. Reacția este îndeosebi caracteristică pentru acizii uronici (B. Tollens, 1908).

Reacția cu indolul. La tratarea soluției alcoolice cu H_2SO_4 și indol se obține o colorație brună (Z. Dische și H. Popper, 1926).

Reacția Selivanov. Permite diferențierea cetozelor de aldaze. Transformarea cetozelor în derivați ai furfurolului sub acțiunea HCl (1:1), are loc mult mai repede decât cea a aldazelor, astfel încât în prezența cetozelor apare imediat o colorație intens roșie dacă soluția clorhidrică este tratată cu resorcină (Th. Selivanov, 1887). Dacă se folosește naftoresorcină în loc de resorcină se obține o colorație intens violet-purpurie. Se cunosc și alte reacții de diferențiere a cetozelor de hexoze, ca reacția A. Ihl (1885), reacția Pinoff (1905) etc.

Caracterul reducător al glucidelor se manifestă în mediu alcalin la cald asupra sărurilor metalelor grele, ca cele de Ag, Cu, Hg, Bi, precum și asupra unor substanțe organice ca *o*-dinitrobenzenul, nitrofenolul, acidul picric, clorura de trifeniltetrazoliu etc.

Reacția oglinzii de argint. O soluție amoniacală de Ag_2O este redusă cu formarea unei oglinzi de argint (B. Tollens, 1882).

Reacția Trommer. La tratarea soluției cu alcalii și puțină soluție de $CuSO_4$ apare la fierbere Cu_2O roșu.

Reacția Fehling. Complexul cuprotartric din soluția Fehling formată din $CuSO_4$, sare Seignette (tartrat dublu de sodiu și potasiu) și NaOH, este redus la Cu_2O roșu.

Reacția Böttger-Almén-Nylander. Azotatul de bismut dintr-o soluție conținând $Bi(NO_3)_3$, sare Seignette și NaOH este redus la Bi metalic, negru (E. Nylander, 1884).

Reacția de reducere a nitroderivaților aromatici. *o*-Dinitrobenzenul în soluție alcoolică, în prezență de Na_2CO_3 , este redus la cald cu formarea unei sări ortoquinoidice de culoare intens violetă (P. K. Bose, 1932). Cu acidul picric se obține în condiții similare o colorație roșie.

Reacția cu antrona. Cu antrona în mediu bazic se obține o colorație intens albastră, care poate servi și la dozarea glucidelor (D. L. Morris, 1948).

Reacția cu diazo-uracil. Prezența resturilor fructofuranozice în oligoglucide, ca de exemplu în zaharoză, se poate recunoaște prin colorația verde cu o soluție alcalină de diazo-uracil (H. Raybin, 1937).

Identificarea 3,6-didesoxi-hexozelor se poate face prin următoarele reacții:

a) după tratare cu acid tricloracetic și *p*-nitrofenilhidrazină, apare la adăugare de alcalii o colorație roșie (J. M. Webb, 1955; I. Fromme și colab., 1958);

b) degradare cu periodat și identificarea dialdehidei malonice cu acid tiobarbituric (M. A. Cynkin și G. Ashwell, 1960).

Alte reacții de caracterizare și identificare sînt date la proprietățile chimice ale ozelor (v. p. 28):

S e p a r a r e a. Separarea mono- și oligoglucidelor se poate realiza pe baza solubilității lor diferite, prin precipitări și cristalizări fracționate. În timpul din urmă s-a impus tot mai mult separarea cromatografică a glucidelor. Deoarece metoda cromatografică permite atât separarea și identificarea cât și dozarea mono- și oligoglucidelor, ea va fi considerată după descrierea principiilor de dozare a mono- și oligoglucidelor.

Dozarea. Se cunosc numeroase metode de dozare a mono- și oligoglucidelor și anume chimice (gravimetrice, volumetrice și colorimetrice), fizice (polarimetrice și refractometrice) și biologice. Unele din aceste metode se aplică numai la glucide pure, altele la glucide în amestec.

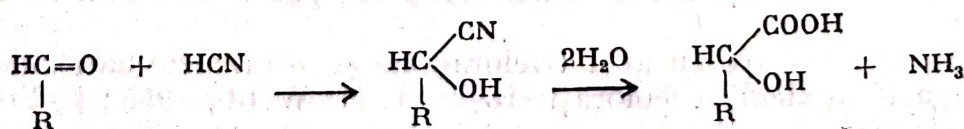
Numeroase *metode chimice* de dozare se bazează pe reacțiile de culoare și de oxido-reducere folosite la recunoașterea glucidelor, altele pe reacții caracteristice grupărilor funcționale, descrise la proprietățile chimice ale ozelor. Cele mai frecvent utilizate sînt metodele care se bazează pe caracterul reducător al glucidelor și care folosesc reducerea soluțiilor cuprice alcaline, cum este soluția Fehling sau altele asemănătoare (soluția Somogyi, Barfoed, Ost-Soldăini etc.). Cu metodele bazate pe reacții de oxido-reducere se pot doza și oligoglucidele nereducătoare după o prealabilă hidroliză. Oxidul cupros rezultat în urma reducerii soluțiilor cuprice alcaline se dozează gravimetric, titrimetric, colorimetric și electrolitic.

Mai nou a fost propusă dozarea titrimetrică a monoglucidelor în soluție alcalină, folosind ca reactiv combinația complexă a cuprului cu acidul trihidroxiglutaric (A. V. Ablov și D. G. Batîr, 1960).

Alte metode de oxido-reducere folosesc ca oxidant al grupării reducătoare iodul în diferite medii alcaline (R. Willstätter și G. Schudel, 1918; Fr. Auerbach și E. Bodländer, 1923; I. M. Kolthoff, 1923) sau fericiaturi în medii alcaline (H. C. Hagedorn și B. N. Jensen, 1923; C. S. Hanes, 1934).

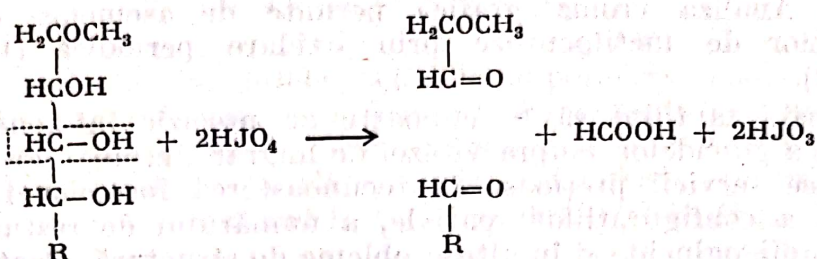
O serie de metode mai moderne de dozare sînt colorimetrice. Metoda R. A. Fairbridge și colab. (1951) se bazează pe reducerea ionilor incolori de trifeniltetrazoliu în trifenilformazan de culoare roșie. S-au mai folosit pentru dozarea colorimetrică colorația galbenă cu fenol — acid sulfuric (M. Dubois, 1951), colorația albastră cu antronă — acid sulfuric (A. Loewus, 1952) colorația purpurie obținută cu esterul dietilic al acidului malonic în mediu slab alcalin (T. Harada, 1962) și altele.

În baza reacției pe care o dau aldozele cu acidul cianhidric (reacția H. Kiliani, p. 58)



amoniacul rezultat din hidroliza nitrilului poate fi determinat acidimetric, din care se calculează cantitatea de aldooză corespunzătoare (V. L. Frampton și colab., 1951).

Degradarea oxidativă a glucidelor cu periodat la cald, conform reacției



permite titrarea cu NaOH a acidului formic format (după distrugerea excesului de HJO_4) și calcularea ozei corespunzătoare (F. L. Hirst și I.K.N. Jones, 1949).

Dintre *metodele fizice* metoda *polarimetrică* se bazează pe relația dintre concentrația unei soluții de glucidă și devierea planului luminii polarizate (rotația specifică, p. 27). Se pot doza polarimetric soluții ce conțin o singură glucidă sau amestecuri de glucide, din care alte substanțe optic active au fost îndepărtate prin defecare.

Metoda refractometrică se bazează pe variația indicelui de refracție al soluției unei glucide cu concentrația.

Metode speciale au fost indicate pentru dozarea aminoglucidelor în extractele vegetale hidrolizate (B. N. Gladîșev, 1959).

Metodele biologice au ca principiu dozarea produșilor obținuți prin transformări ale glucidelor sub acțiunea enzimelor. Cantitatea unei glucide se poate cunoaște de exemplu din cantitatea de alcool sau bioxid de carbon formată în fermentația alcoolică sub acțiunea enzimelor din drojdie (v. p. 60) sau din cantitatea de acizi aldonici formați sub acțiunea oxidazelor în fermentații oxidative.

Analiza cromatografică a glucidelor. Datorită largii sale aplicabilități și marii sale selectivități, metoda cromatografică tinde să înlocuiască celelalte metode de analiză calitativă și cantitativă a glucidelor.

Cromatografia pe coloane de adsorbanți a fost aplicată mai întâi folosind oxid de aluminiu, silicagel și silicat de magneziu ca material adsorbant (W. Reich, 1939). Mai târziu au fost experimentate numeroase alte materiale adsorbante, rezultatele cele mai bune obținându-se cu cărbune activ (R. L. Whistler și colab., 1950/51).

În cromatografia de repartiție a monoglucidelor au fost aplicate amestecuri de amidon și silicagel (I. D. Bell și colab., 1944, 1949) și altele.

Cromatografia pe hîrtie a dobîndit o importanță deosebită pentru identificarea și dozarea glucidelor (S.M. Partridge, 1946). Prin folosirea unei hîrtii cromatografice corespunzătoare se pot identifica și doza chiar cantități mai mici de 1 mg glucidă (I. S. Kojina, 1956). Pentru identificarea glucidelor pe hîrtia cromatografică se folosesc mulți dintre reactivii descriși mai sus pentru recunoașterea glucidelor în soluție, cît și alți reactivi. Rezultate bune se obțin de exemplu cu acidul 3,5-dinitrosalicilic (A. Jeanes și colab., 1951), acidul 3,4-dinitrobenzoic (F. Weygand și H. Hof-

mann, 1950), *m*-fenilendiamina (E. Chargraff și colab., 1948), ftalat acid de anilină (M. S. Savape, 1952), clorura de trifeniltetrazoliu (K. Wallenfels, 1950) etc. Analiza cromatografică permite de asemenea diferențierea aldohexozelor de metilpentoze prin oxidare periodică (D. M. Waldron, 1952).

Datorită faptului că se cunoaște cu precizie influența structurii moleculare a glucidelor asupra vitezei de migrare, cromatografia pe hîrtie poate aduce servicii prețioase în recunoașterea formelor furanozice și piranozice, a configurațiilor spațiale, a numărului de resturi de monoglucide din oligoglucide și în alte probleme de structură. Pentru stabilirea constituției oligoglucidelor și poliglucidelor sînt de mare importanță separările prin cromatografie pe hîrtie a O-metil-ozelor obținute prin hidroliza glucidelor metilate (E. L. Hirst și J. K. N. Jones, 1949).

Pentru separarea unor cantități foarte mici de glucide s-a recomandat cromatografia în strat subțire (E. Stahl și U. Kaltenbach, 1961; G. Pastuska, 1961; V. Prey și colab., 1961).

Analiza cromatografică cantitativă a glucidelor se poate face direct pe hîrtie (*in situ*) sau după eluare, cînd se pot aplica metodele chimice, fizice sau biologice arătate mai sus. Metodele *in situ* se bazează unele pe relația liniară dintre mărimea petelor și logaritmul concentrației în glucidă, iar altele pe variația intensității colorației petelor în funcție de concentrația glucidelor (A. E. Flood și colab., 1947; E. L. Hirst și colab., 1948/49; J. Blass și colab., 1950; R. B. Duff și D. J. Eastwood, 1950; K. Wallenfels și colab., 1950—1953).

UTILIZARI PRACTICE ALE MONO- ȘI OLIGOGLUCIDELOR

Unele monoglucide și oligoglucide găsesc largi aplicații practice fiind preparate pe scară industrială. *D-Glucoza* este folosită în industria alimentară, ca sirop sau sub formă cristalizată, de asemenea în industria farmaceutică, unde găsesc aplicații și derivați ai ei, la fabricarea cernelurilor, a hîrtiei de pergament, ca apret, în zootehnie etc. *D-glucoza* este utilizată și ca reducător în chimia preparativă. *D-Fructoza* este folosită de asemenea în industria farmaceutică, fiind tolerată mai bine de diabetici decît *D-glucoza*. *Zaharoza* servește în cantități mari în alimentația omului. Esteri ai zaharozei cu acidul stearic sînt folosiți ca detergenți (L. Osipow și colab., 1956), iar cei cu acidul palmitic ca emulgatori în industria alimentară. În industria lacurilor găsesc aplicații esterii ai zaharozei cu acizi grași nesaturați din uleiul de in, fiind substanțe uleioase cu proprietăți sicative. Prin tratarea zaharozei cu hidrogen și amoniac în prezență de cantități catalitice de Ni se obține 2-metil-piperazină, care formează prin condensare cu acizi bibazici mase plastice transparente folosite la fabricarea fibrelor sintetice. Producții de condensare ai mono- și oligoglucidelor cu hidrocarburi aromatice sînt utilizați ca detergenți aditivi pentru plastifianți, uleiuri minerale, rășini etc.

POLIGLUCIDE

Prin poliglucide se înțeleg glucide superioare, macromoleculare, formate dintr-un număr mare sau foarte mare de resturi de monoglucide sau derivați de monoglucide, legate între ele prin legături glicozidice, analoge aceloră întâlnite la oligoglucide. Poliglucidele formate numai din resturi de hexoze corespund formulei generale $(C_6H_{10}O_5)_n$.

În regnul vegetal poliglucidele sînt universal răspîndite, îndeplinind rolul de substanțe de rezervă și de structură.

PROPRIETĂȚI FIZICE GENERALE

Poliglucidele sînt în stare pură substanțe albe, insolubile sau puțin solubile în apă, formînd în cazul din urmă soluții coloide. Cu tot aspectul lor amorf, majoritatea poliglucidelor prezintă structuri cristaline, după cum arată spectrele de raze X.

Pentru cunoașterea gradului de polimerizare, adică a numărului de resturi de monoglucide alcătuiind macromolecula, au mare importanță determinările greutateților moleculare. Servesc în acest scop metodele curențe de stabilire a greutateților moleculare ale substanțelor macromoleculare, cum sînt metoda viscozimetrie (H. Staudinger, 1932), a presiunii osmotice (M. Ulmann, 1931, 1933), a determinării vitezei de sedimentare cu ajutorul ultracentrifugii (The. Svedberg, 1930) și alte metode fizice. În unele cazuri se pot obține informații asupra mărimii macromoleculelor și prin metode chimice, executînd determinări cantitative ale resturilor de monoglucide din marginile lanțului după metoda cu hipoiodit (M. Bergmann și H. Machemer, 1930), sau după metoda de hidroliză a poliglucidei metilate (W. N. Haworth și H. Machemer, 1932/33) (v. p. 126).

Poliglucidele prezintă activitate optică ca și ozele și oligoglucidele.

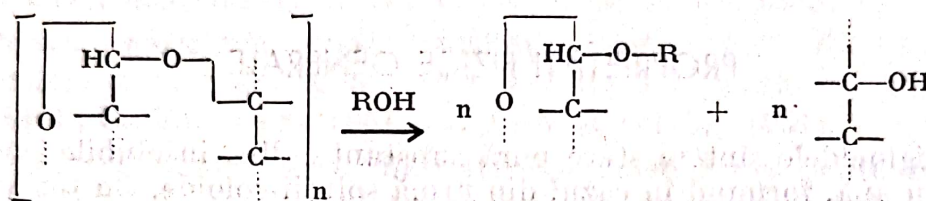
PROPRIETĂȚI CHIMICE GENERALE

Deoarece în poliglucide toate resturile de monoglucide sînt legate între ele prin legături glicozidice, ele nu dau reacțiile caracteristice grupării hidroxilice semiacetalice. În schimb, datorită grupărilor alcoolice libere, poliglucidele formează derivați caracteristici acestor grupări, în primul rînd esteri și mai greu eteri.

O caracteristică chimică importantă a poliglucidelor este scindarea lor prin hidroliză acidă și enzimatică. Prin hidroliză totală, realizată de la caz la caz mai ușor sau mai greu, se obțin monoglucidele constituențe, respec-

tiv derivați de monoglucide. Prin hidroliză parțială se obțin produși intermediari cu diferite grade de polimerizare, cît și oligoglucide. Pe măsură ce progresează hidroliza, sporește caracterul reducător al produșilor formați, din cauza regenerării unui număr din ce în ce mai mare de grupări hidroxilice semiacetalice.

Hidroliza poliglucidelor se realizează nu numai sub acțiunea acizilor ci și a altor agenți hidrolizanți. Prin folosirea anhidridei acetice în prezență de H_2SO_4 , se obțin în procesul numit acetoliză monoglucide acetilate. La încălzirea poliglucidelor cu alcool, glicol sau glicerol se obțin prin alcooliză glicozizi



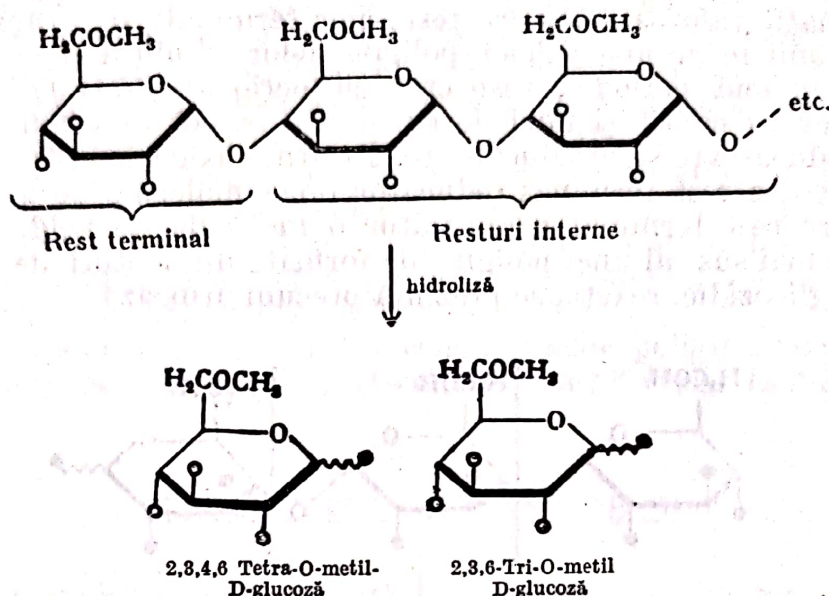
În locul alcoolilor pot fi folosiți ca agenți hidrolizanți și mercaptani (mercaptoliză).

STRUCTURA GENERALĂ A POLIGLUCIDELOR

Resturile de monoglucide se găsesc în poliglucide sub forma α sau β piranozică sau furanozică. La stabilirea legăturii de oxigen între resturile de monoglucide participă — ca și în cazul oligoglucidelor — gruparea hidroxilică semiacetalică a unei molecule de monoglucidă și o grupare hidroxilică alcoolică oarecare a altei molecule. Multe poliglucide importante prezintă legături glicozidice între C_1 și C_4 , dar se întîlnesc frecvent și legături 1,6 sau 1,2 etc. Natura α sau β -glicozidică a legăturilor din resturile de monoglucide poate fi dedusă din rotația optică a soluțiilor apoase și cuproamoniacale ale poliglucidelor (R. E. Reeves, 1944). Lanțurile ce se formează astfel din resturi de monoglucide sau derivați de monoglucide pot fi neramificate sau ramificate.

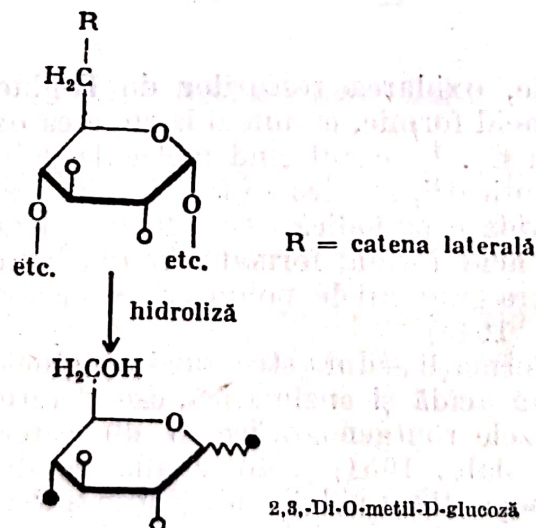
Existența unor lanțuri ramificate, precum și numărul și lungimea ramificațiilor se deduc de obicei din numărul de resturi terminale. Aceste resturi se deosebesc în mod evident de cele din interiorul lanțului printr-o grupare hidroxilică liberă în plus, care poate fi semiacetalică sau alcoolică. În consecință resturile terminale pot fi determinate folosind metoda metilării, ele dînd metoxiderivați cu un metoxil în plus față de metoxiderivații resturilor din interiorul moleculei, după cum se vede din urmă-

torul exemplu al unei poliglucide metilate, formată din resturi de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic



Precum se vede, resturile terminale dau prin hidroliză poliglucide metilate 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză, pe cînd toate resturile interne dau 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoză.

În cazul cînd lanțul poartă ramificații, legate de exemplu de C₆, atunci resturile ce poartă aceste ramificații dau prin hidroliză 2,3-di-O-metil-D-glucoză

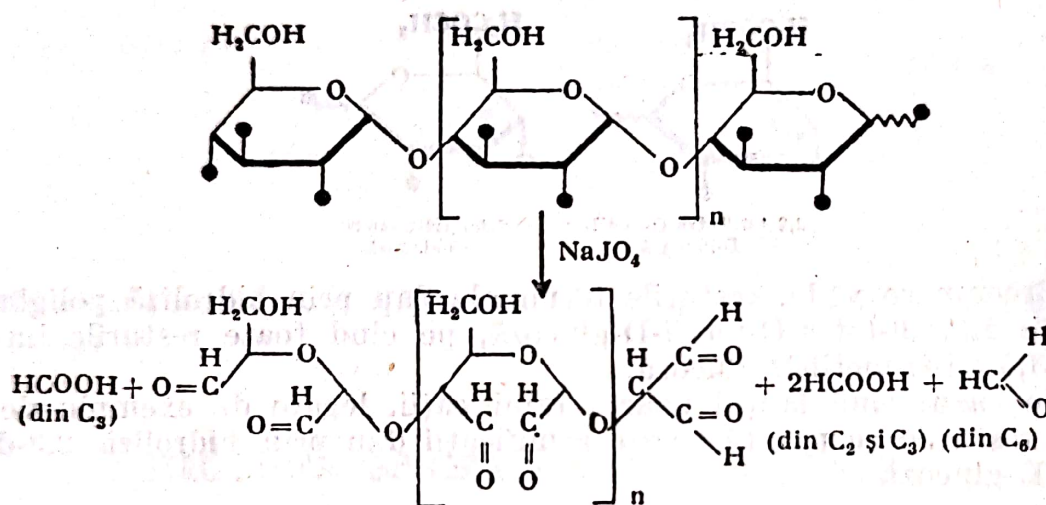


Determinînd după hidroliza poliglucidei metilate natura și raportul dintre monoglucidele metilate, se pot trage concluzii asupra structurii și mărimii moleculei poliglucidei.

Metilarea poliglucidelor se realizează de obicei prin metodele clasice de metilare aplicate în chimia organică, ca de exemplu cu ajutorul sulfa-

tului de metil. O metilare totală a poliglucidelor se poate obține ușor prin tratare cu dimetilformamidă, iodură de metil și Ag_2O (R. Kuhn și colab., 1954).

Informații valoroase asupra resturilor terminale și asupra structurii și mărimii macromoleculelor poliglucidelor se obțin și prin metoda degradării cu acid periodic, respectiv cu periodați (NaO_4J) (v. p. 102). Lucrând chiar cu cantități mici de substanță se pot determina resturile terminale reducătoare și nereducătoare. În urma oxidării periodice se formează de fiecare rest terminal reducător două molecule de acid formic, iar de fiecare rest terminal nereducător o moleculă de acid formic. În exemplul de mai sus al unei poliglucide formate din resturi de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic, reacția se prezintă precum urmează



Precum se vede, oxidarea resturilor de D-glucoză din interiorul moleculei nu duce la acid formic, ci numai la ruperea oxidativă a ciclurilor piranozice între C_2 și C_3 . În cazul când molecula poliglucidei conține pe catena principală ramificații, acestea se termină cu resturi nereducătoare, care dau deci prin oxidare periodică câte o moleculă de acid formic. Stabilind cantitatea de acid formic formată în oxidarea periodică se pot trage concluzii și asupra gradului de polimerizare și structura poliglucidei (F. Brown și colab., 1945).

Se mai obțin informații asupra structurii poliglucidelor din cercetarea produșilor de hidroliză acidă și enzimatică, din determinările greutateilor moleculare, din analizele röntgenografice și din cercetarea spectrelor în IR (S. A. Barker și colab., 1954) și din analiza produșilor obținuți prin sinteze enzimatiche. S-au obținut poliglucide și prin sinteze neenzimatice prin diferite metode cum sînt: policondensarea monoglucidelor cu ajutorul unor catalizatori acizi (E. Fischer, 1890; R. Willstätter și L. Zechmeister, 1913; V. I. Sarkov și M. G. Smirnova, 1954; I. L. Pogosoș și colab., 1959–1961 etc.), policondensarea D-glucosei în vid (P. T. Mora și colab., 1958), policondensarea în fază solidă (W. H. Durand și colab., 1958) și altele. În aceste cazuri se obțin în primul rînd poliglucide rami-

ificate. Folosind ca agent de sinteză esteri polifosforici într-un solvent inert cum este dimetilformamida s-au obținut poliglucide neramificate, de exemplu plecând de la D-glucoză un poliglucosid cu legături β -1,4, având greutatea moleculară de 50 000 și de la L-riboză un poliribozid cu legături α -1,5 și greutate moleculară de 40 000 (G. Schramm și colab., 1960—1962).

În sinteza poliglucidelor s-a făcut uz și de fluorderivați ai monoglucidelor (F. Micheel și colab., 1958, 1960, 1962).

S-au preparat poliglucide sintetice și prin reacții de polimerizare și copolimerizare a anhidroglucidelor (C. Schuerch și A. Bhattacharyya, 1960; E. Quinn și colab., 1960; I. Y. Goldstein și B. Lindberg, 1962).

Multe poliglucide sintetice prezintă interesante proprietăți biologice cu perspective de utilizare în medicină.

Structura mai exactă a macromoleculelor poliglucidelor și principalele metode care au servit la stabilirea ei sînt descrise la diferitele poliglucide.

CLASIFICAREA POLIGLUCIDELOR

Printre poliglucide se întîlnesc unele formate din resturi identice, adică dintr-un singur fel de oză sau derivat de oză, altele formate din resturi diferite. Aceasta permite clasificarea lor în două mari grupe: I — poliglucide omogene și II — poliglucide neomogene.

După natura resturilor constituente ambele grupe cuprind subgrupe, ca de exemplu poliglucide omogene formate din resturi de D-glucoză (glucani), de D-fructoză (fructani) etc. și poliglucide neomogene cu și fără acizi uronici.

POLIGLUCIDE OMOGENE

Poliglucidele omogene sînt foarte răspîndite în regnul vegetal, unele din ele fiind substanțe de mare importanță fiziologică și practică. În cantitate mai mare sau mai mică se găsesc poliglucide omogene în toate organele vegetale.

Se disting poliglucide omogene formate din resturi de pentoze, numite pentozani, altele formate din resturi de hexoze, numite hexozani și altele formate din derivați de oze.

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE ALDOHEXOZE

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GLUCOZĂ. GLUCANI

Celuloza. Celuloza este cea mai răspîndită poliglucidă și totodată dintre toate substanțele organice aceea care apare în cantitate mai mare în natură. Cantitatea de celuloză din regnul vegetal de pe întreaga

suprafață a globului pământesc se cifrează la câteva sute de bilioane de kg. În plantele superioare ea constituie componentul principal al pereților celulari. În regnul animal celuloza nu se întâlnește decât în cazuri excepționale în mantaua unor animale inferioare (ascidii, tunicate, *Phallusia mamillaris*).

În organismele vegetale celuloza se găsește în amestec sau în asociație cu alte substanțe, ca lignine, hemiceluloze, pectine, rășini, lipide, săruri etc., numite în general substanțe incrustante. Celuloza este însoțită de cele mai multe ori și de cantități mici de aminoacizi și proteide (M. A. Karapetian și A. M. Ogandjanian, 1960).

Celulozele native din diferitele plante nu sînt identice, ci reprezintă polimeri omologi, ce se deosebesc prin greutatea moleculară și prin structura lor fizică.

Proprietăți fizice. Celuloza pură este o substanță albă, cu aspect amorf, lipsită de gust și miros.

Celuloza este insolubilă în apă, solvenți organici și acizi diluați. Acizii minerali tari, concentrați, dizolvă celuloza, după o prealabilă imbiție, solubilizarea fiind însoțită de hidroliză. Celuloza se solvă în unii reactivi specifici, după cum este arătat la comportarea chimică. Soluțiile de celuloză se caracterizează printr-o viscozitate ridicată. Din soluție celuloza poate fi precipitată într-o formă mai mult sau mai puțin modificată.

Soluțiile de celuloză în acizi minerali concentrați prezintă o slabă activitate optică, valoarea rotației fiind situată între 0 și +30°.

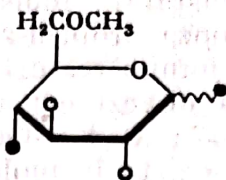
Sub formă de fibre, fire sau filme, celuloza prezintă fenomenul optic de dublă refracție, a cărei valoare este de opt ori mai mare decât aceea a cuarțului.

Constituție chimică și structură. Cu toate că există deosebiri în structura celulozelor native, izolate din diferite organe vegetale și a diferitelor preparate de celuloză, ele au totuși o constituție chimică fundamentală identică. Aceasta a fost dedusă din rezultatele obținute la hidroliza și acetoliza celulozei și la hidroliza metilcelulozei.

Prin hidroliza totală a celulozei pure cu acizi minerali tari, de exemplu cu HCl 40 %, se obține cu randament aproape cantitativ D-glucoză (R. Willstätter și L. Zechmeister, 1913). Prin hidroliză acidă menajată se obțin, pe lângă D-glucoză, oligoglucide, ca celobioză (v. p. 97), celotrioză (v. p. 115), celotetraoză (v. p. 118) și celohexaoză (R. Willstätter și colab., 1929—1933).

Supusă acțiunii anhidridei acetice în prezență de cantități catalitice de H_2SO_4 sau HCl, celuloza este transformată mai întâi în triacetilceluloză, procesul de acetilare fiind urmat de acetoliză. Se obține cu randament mare octo-acetil-celobioza, iar din aceasta, prin scindarea hidrolitică a grupărilor acetil, diglucida celobioza (K. Freudenberg și colab., 1921). Prin acetoliză parțială se formează un amestec de oligoglucide acetilate, de la celohexaoză pînă la celobioză (M. L. Wolfrom și colab., 1949, 1952).

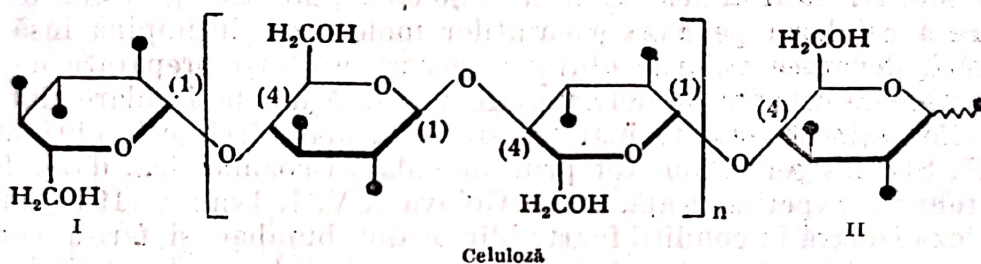
La hidroliza trimetilcelulozei, obținută prin metilarea celulozei, rezultă cu randament mare 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoză (I. C. Irvine



2,3,6-Tri-O-metil-D-glucoză

și E. L. Hirst, 1918). Structura acestei substanțe a fost confirmată între altele prin sinteza ei pe altă cale (I. C. Irvine, 1932).

Toate aceste date au dus la concluzia că macromoleculele celulozei, care corespund formulei brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, sînt formate din resturi de D-glucopiranoză legate 1,4- β -glicozidic, analog structurii oligoglucidelor celobioza, celotrioza și celotetraza. În consecință molecula filiformă, neramificată, a celulozei se prezintă precum urmează



Celuloză

După cum se vede din formulă, resturile terminale de la cele două capete ale lanțului trebuie să aibă proprietăți diferite. Restul terminal I nu prezintă proprietăți reducătoare, pe cînd restul terminal II are caracter reducător, care nu se manifestă însă în cazul soluțiilor de celuloză decît foarte slab din cauza cantităților foarte mici de resturi terminale în raport cu dimensiunea moleculelor. Caracterul reducător apare însă mai net la produșii de degradare ai celulozei (M. Bergmann și H. Machemer, 1930).

Restul terminal I a putut fi pus în evidență prin apariția unor cantități mici de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză printre produșii de hidroliză ai trimetil-celulozei, separați și determinați cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie (Mc Gilvray, 1953). Restul terminal reducător II dă la hidroliza trimetil-celulozei, ca și resturile interne, 2, 3, 6-tri-O-metil-D-glucoză, datorită ușurinței cu care se hidrolizează gruparea metoxilică de natură glicozidică de la C_1 (v. și p. 43). Absența unor di-O-metil-D-glucoze printre produșii de hidroliză ai celulozei metilate indică lipsa unor ramificații în molecula celulozei.

În legătură cu componenții celulozei native există însă probleme care își așteaptă încă rezolvarea. Astfel se constată în multe cazuri prezența unor grupări carboxilice, care erau considerate multă vreme ca făcînd parte integrantă din molecula celulozei native. Cercetările mai recente par însă a indica că grupările carboxilice aparțin unor acizi poliglucuronici, care se găsesc intim asociați cu moleculele multor celuloze native, cum sînt în special cele izolate din lemn. În celulozele din lemn

se pot identifica, în afara D-glucopiranozei, hexoze izomere cu D-glucoza și câteva pentoze. Este însă probabil ca aceste elemente structurale să aparțină unor substanțe incrustante, îndeosebi hemicelulozelor, ce nu se pot separa complet de celuloza propriu-zisă. Există indicații că unele celuloze native ar conține nu numai resturi de D-glucopiranoză, ci și de D-glucofuranoză. Lipsesc însă dovezi concludente în această privință. Unii cercetători (E. Pacsu, 1947; A. A. Strepeheev, 1949) sînt de părere că în afara formelor ciclice ar exista în moleculele celulozei și forme aciclice hidratate ale D-glucozei, fără însă ca această ipoteză să poată fi susținută cu argumente hotărîtoare.

Mărimea macromoleculelor variază mult la diferitele preparate de celuloză. Greutățile moleculare stabilite de Th. Svedberg și N. Gralén (1931) pe baza determinărilor de viscozitate a soluțiilor de celuloză în reactivul Schweizer se situează între 1 500 000—6 000 000. Astfel pentru celuloza din bumbac s-a găsit valoarea 1 750 000, iar pentru cea din cîneapă 5 900 000, ceea ce corespunde în primul caz la un grad de polimerizare $n = 10\,800$, iar în al doilea caz la $n = 36\,000$. Stabilirea gradului de polimerizare a celulozei pe baza greutăților moleculare întîmpină însă mari dificultăți, deoarece valorile obținute pentru aceleași preparate de celuloză cu metode diferite de determinare a greutăților moleculare sînt diferite. Astfel valorile arătate mai sus sînt mai mari decît cele obținute de către H. Staudinger (1930) tot prin metoda viscozimetrică, dar folosind o altă tehnică experimentală. P. O. Golova și V. I. Ivanov (1945) lucrînd cu celuloză izolată în condiții foarte blînde din bumbac și ferită complet de oxigen prin experimentare în heliu, găsesc greutatea moleculară de aproximativ 20 000 000, ceea ce corespunde la $n \sim 124\,000$ și la o lungime a lanțului de $\sim 1/20$ mm. Valori asemănătoare se obțin cu ajutorul metodei ultracentrifugării aplicată la soluțiile de celuloză în reactiv Schweizer (N. Gralén, 1944; Th. Svedberg, 1947).

Pentru diferite preparate industriale de celuloză, care reprezintă de obicei celuloză mai mult sau mai puțin degradată, se obțin greutăți moleculare între câteva zeci de mii pînă la mai multe sute de mii, ceea ce corespunde la n cuprins între câteva sute și mai multe mii.

Celuloza cu grad mare de polimerizare, insolubilă în NaOH 17,5%, poartă numele de α -celuloză, iar fracțiunea solubilă, care poate fi reprecipitată prin adăugare de acizi reprezintă β -celuloza cu grad de polimerizare mai mic. Prin γ -celuloză se înțeleg preparate de celuloză care conțin cantități mai mari de produși de degradare mai avansată.

Ținînd seamă de greutatea moleculară a celulozei și de dimensiunile moleculei de D-glucoză, se calculează pentru macromolecula în stare întinsă a unui preparat cu gradul de polimerizare 3 000, o lungime de $1,5\ \mu$ ($15\,000\ \text{\AA}$). Ca și în cazul altor substanțe macromoleculare naturale, nici macromoleculele celulozei nu au dimensiuni egale. Astfel lungimea de $1,5\ \mu$ pentru exemplul ales, reprezintă o valoare medie.

Cercetările moderne asupra constituției celulozei au permis să se aprecieze nu numai numărul resturilor de D-glucoză și lungimea macromoleculei celulozelor native, ci și dimensiunile celulei elementare a rețelei,

care corespund unui rest de celobioză. Valorile acestor dimensiuni după K. H. Meyer (1953) sînt date în figura 1.

Macromoleculele celulozei sînt filiforme, liniare, fără a avea însă aspectul unui fir rigid, putîndu-și modifica forma sub acțiunea diferiților agenți. Macromoleculele se leagă între ele prin forțe intermoleculare obișnuite și prin legături de hidrogen de 2—3 ori mai puternice decît cele dinții. Prezența unor legături de hidrogen a fost dovedită prin cercetarea spectrelor în IR ale celulozei (J. Mann și H. J. Marrinan, 1956; B. I. Stepanov și colab., 1959; R. H. Marchessault, 1962). Existența unor legături esterice sau semiacetalice este discutată și ar putea fi admisă în măsura în care se consideră că în celuloza nativă ar exista grupări carboxilice — care s-ar putea lega esteric — sau forme hidratate aciclice ale glucozei — care ar permite formarea de legături semiacetalice.

Studii în care s-au folosit diverse metode de cercetare au arătat că în fibra de celuloză macromoleculele participante prezintă zone diferite. Astfel, cercetări röntgenografice executate pentru prima dată de către S. Nishikawa și S. Ono (1913), continuate apoi de P. Scherrer (1918), R. O. Herzog și W. Iancke (1920), H. Mark și G. v. Susich (1929), G. Honjo și M. Watanabe (1958), J. Mann și colab. (1960) și alții, au demonstrat prezența în fibrele de celuloză a unor zone de maximă sistematizare, în care moleculele au așezare paralelă, numite cristalite, microfibrile sau miceli. Majoritatea cercetătorilor admit că cristalitele (zonele orientate) sînt reunite prin zone amorfe (zone neorientate) (v. fig. 2, după J. Wegmann *).

Din figură se vede că aceeași macromoleculă poate face parte și dintr-o zonă orientată și dintr-una amorfă.

În sprijinul acestei concepții vin și constatările că în multe cazuri reacția dintre un reactant și grupările funcționale ale celulozei decurge la început cu o viteză mare, care scade apoi mult. Fenomenul se poate observa spre exemplu la substituția hidrogenului din grupările hidroxilice ale celulozei cu deuteriu (V. I. Frilette, I. Haneș și H. Mark, 1948). Una din explicațiile acestei comportări o dă viteza de difuziune diferită a reactantului — mai mare în zonele amorfe, mai mică în cele orientate. Raportul cantitativ dintre cele două zone poate fi influențat de diverși factori și diferă într-o anumită măsură cu originea celulozei.

Pe baza unor cercetări electronografice, V. A. Carghin (1960) ajunge la concluzia că celuloza există numai în stare amorfă; zonele orientate

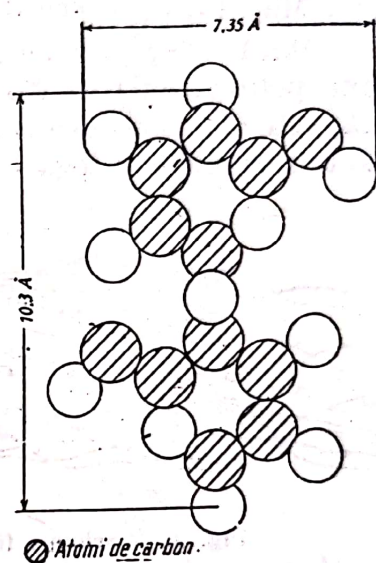


Fig. 1. — Model al unui rest de celobioză.

*) J. WEGMANN, *Textilrdsch.*, 13, 323 (1958).

deduse din röntgenograme nu trebuie să fie echivalate cu structura cristalină. În același sens sînt interpretate și rezultatele obținute prin metode termodinamice (N. V. Michailov și E. S. Feinberg, 1961).

În stadiul actual al cunoștințelor nu sînt încă posibile concluzii definitive privind zonele amorfe și orientate.

De asemenea nu există o concepție unitară asupra noțiunilor de cristalite, microfibrile și miceli. Unii cercetători înțeleg prin microfibrile, zone orientate de dimensiuni mai mari și prin miceli, zone mai mici. Mai multe microfibrile ar forma o fibrilă.

Dacă macromoleculele de celuloză dau naștere sau nu unor formațiuni polimoleculare, care prin asociere să ducă final la fibra de celuloză, este de asemenea o întrebare la care astăzi nu se poate da încă un răspuns univoc. În legătură cu această problemă pot fi menționate lucră-

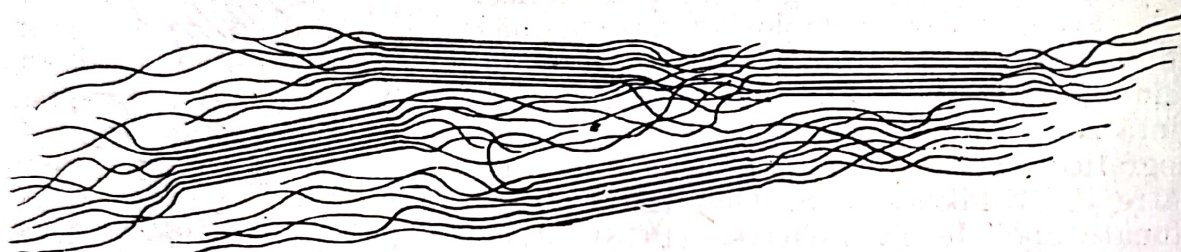


Fig. 2. — Schema fibrelor de celuloză cu zone orientate și amorfe.

rilor lui A. Frey-Wyssling (1953), care au arătat că „microfibrilele” de celuloză cu un diametru de 250—400 Å, se desfac sub acțiunea ultrasunetului în „fibrile elementare” cu diametrul de 100 Å, identice la toate tipurile de celuloză.

Structura în fibre a celulozei native se poate distinge clar în imaginile membranelor celulare obținute cu ajutorul microscopului electronic. În figura 3 este redată fotografia membranei celulare de *Valonia* obținută cu microscopul electronic (R. D. Preston și colab., 1948).

În diversele țesuturi vegetale cristalitele (zonele orientate) din fibrele de celuloză sînt așezate în mod diferit, constituind așa-numita textură a celulozei native. Atunci cînd cristalitele sînt așezate paralel cu axa fibrei se vorbește de o textură fibroasă. Acesta este cazul fibrelor de cânepă. În alte țesuturi, ca de exemplu în cele parenchimice, cristalitele sînt așezate cu axa lor în același plan, dar neregulat. Se vorbește în acest caz de o textură foliară. În fibrele de bumbac cristalitele sînt grupate în formă de spirală de-a lungul axei longitudinale a fibrei, alcătuiind o textură în spirală.

În cazul celulozelor care au suferit tratamente chimice mai violente se constată modificări profunde atât ale structurii, cît și ale texturii.

Din fibre de celuloză amorfă s-au obținut prin tratare cu NaOH diluat și încălzire mai îndelungată la 105°C fibre cu grad înalt de cristalinitate (N. Komatsu și H. Sakata, 1959).

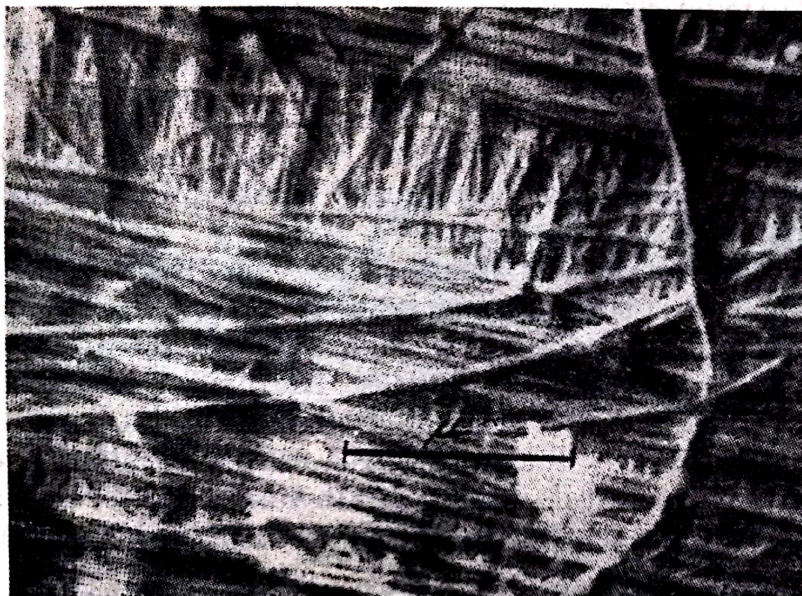


Fig. 3. — Electronografia membranei celulare de Valonia.

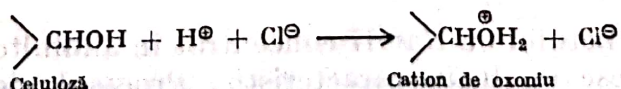
Comportare chimică. S-a arătat mai sus că soluțiile de celuloză nu prezintă decât foarte slabe proprietăți reducătoare.

Datorită celor trei grupări hidroxilice alcoolice libere din resturile interne de D-glucoză, corespunzător formulării $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, celuloza dă reacțiile caracteristice alcoolilor polihidroxilici.

Sub acțiunea agenților chimici celuloza suferă nu numai transformări chimice, ci și fizice. Zonele amorse din fibrile sînt mai reactive decât cele orientate.

Acțiunea apei. Celuloza uscată absoarbe apă. O parte mică, cam 3—6%, din apa absorbită, este fixată cu degajare de căldură, probabil de către grupările hidroxilice care nu sînt interesate în legături de hidrogen. Restul apei este fixat capilar în spațiile intermicelare.

Acțiunea acizilor. Sub acțiunea acizilor celuloza suferă transformări de natură fizică și chimică. Acizii mai concentrați pătrund în interiorul micelilor, cauzînd o gonflare a fibrelor, însoțită sau urmată de solubilizare. Are loc o reacție între protonii cedați de acizi și grupările hidroxilice ale celulozei, cu formarea unor cationi de oxoniu; de exemplu, în cazul acidului clorhidric, conform reacției



Acizii tari de diferite concentrații cauzează totodată și o hidroliză a celulozei, după cum se va arăta mai jos la degradarea celulozei.

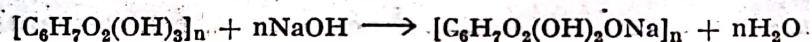
Acidul fluorhidric concentrat transformă celuloza într-un produs solubil, numit celan, care reprezintă un amestec de produși primari de hidroliză (B. Helferich și St. Böttger, 1929).

Cu unii acizi, ca HNO_3 și HClO_4 , de anumită concentrație, celuloza formează produși de adiție cristalini.

Esterii celulozei sînt descriși mai jos la derivați.

Acțiunea hidroxizilor. Celuloza este transformată de către hidroxizii alcalini în produși numiți alcaliceluloze, care au dobîndit o mare importanță tehnică.

Tratată cu NaOH celuloza nativă se gonflează și se solvă apoi. Solvirea are loc mai ușor sau mai greu, în funcție de originea celulozei și de concentrația hidroxidului. O soluție de NaOH 8—9% acționează numai la suprafața fibrelor de celuloză. Hidroxidul este fixat în raport de 1 mol NaOH la 2 moli resturi de D-glucoză. Soluții mai concentrate de NaOH (pînă la 20%), duc la formarea celulozei sodate I, cu raportul 1 mol NaOH la 1 mol rest de D-glucoză (P. Karrer, 1921, 1924; E. Heuser și colab., 1925). Se formează în acest caz probabil alcoolați, conform



Gradul de gonflare a celulozei poate fi determinat prin metoda „incluziunii”, care constă în principiu în absorbirea unor reactivi slabi, inerti, care măresc capacitatea de colorare cu coloranți potriviți (S.S. Prolov și A. N. Bîkov, 1960).

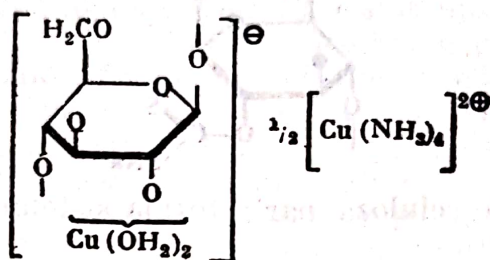
Soluțiile de NaOH mai concentrate de 20% solubilizează celuloza cu formare de celuloză sodată II, în care raportul între NaOH fixat și resturile de D-glucoză este de 2 la 1 mol.

Celulozele sodate se descompun sub acțiunea apei în celuloză și NaOH . Celuloza astfel regenerată este însă structural diferită de celuloza nativă și este denumită de obicei *hidratceluloză*. Diagramele röntgen arată că în hidratceluloze zona cristalină este mai redusă decît în celuloza nativă (K. Hess și C. Trogus, 1934) și că ar exista deosebiri cu privire la rotirea resturilor de D-glucoză (V. A. Karghin și D. L. Leipunskaja, 1941; T. Petitpas și M. J. Mering, 1956). Pentru elucidarea structurii hidratcelulozelor s-au comparat spectrele lor în IR cu cele ale celulozelor (V. N. Nikitin, 1950; J. Mann și C. J. Marrinan, 1956; B. I. Stepanov și colab., 1961). Această comparație indică deosebiri în orientarea grupărilor $-\text{CH}_2\text{OH}$.

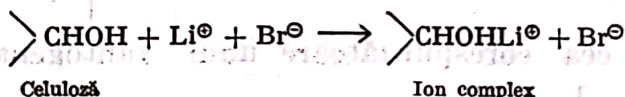
Soluțiile de celuloză în NaOH se caracterizează printr-o viscozitate foarte ridicată.

Expuse contactului cu NaOH concentrat în anumite condiții, fibrele de celuloză primesc un luciu caracteristic. Procesul, de interes tehnic,

O soluție amoniacală de hidroxid cupric, care conține complexul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (hidroxid tetraminocupric), denumită reactivul Schweizer (1875), solvă ușor diferitele preparate de celuloză și mai greu celuloza nativă. În această soluție celuloza se găsește sub forma unui anion complex cu Cu (K. Hess și colab., 1922). Structura exactă a combinației complexe solubile nu este cunoscută cu precizie. K. H. Meyer (1940) admite următoarea formulare

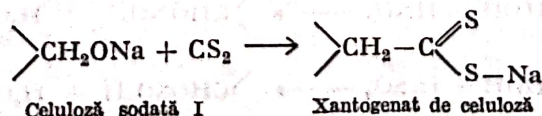


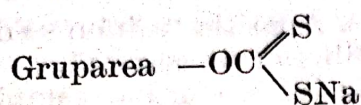
Acțiunea sărurilor. Celuloza fixează prin grupările ei hidroxilice săruri, îndeosebi halogenuri



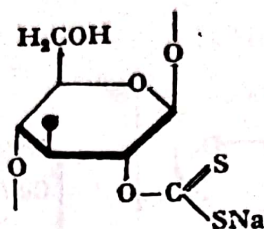
Celuloza fixează prin grupările hidroxilice și numeroși coloranți organici.

Derivați ai celulozei. Viskoza. Celuloza sodată I (vezi mai sus), reacționează cu sulfura de carbon dînd o combinație portocalie, solubilă în apă, numită xantogenat de celuloză (C.F. Cross și E. J. Bewan, 1893). Combinația reprezintă sarea de sodiu a esterului celulozei cu acidul ditiocarbonic





este fixată probabil pe atomul de carbon 2 al resturilor de D-glucoză. Aceasta se deduce din faptul că prin înlocuirea ei cu gruparea metoxi în urma tratării xantogenatului cu diazometan și hidroliza produsului metoxilat se obține 2-metil-D-glucosa (Th. Lieser și colab., 1929—1935). În molecula de xantogenat de celuloză se găsesc deci următoarele resturi



Xantogenatele de celuloză par a forma sisteme polidisperse (A. A. Conkin și colab., 1960).

Soluția apoasă viscoasă de xantogenat de celuloză, de culoare roșie brună, poartă numele de viscoză. Prin păstrare la temperatura camerei, viscoza suferă un proces de „coacere”, care se manifestă mai întâi printr-o scădere și apoi printr-o creștere remarcabilă a viscozității, care continuă pînă la gelificare. Creșterea viscozității este determinată de o hidroliză progresivă a xantogenatului, cu eliberare de sulfură de sodiu și tritiocarbonat de sodiu. Xantogenatul de celuloză, care corespunde imediat după for-

mare aproximativ structurii $\left[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array} \right]_n$, are după 24 ore o struc-

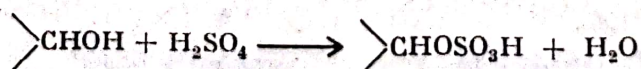
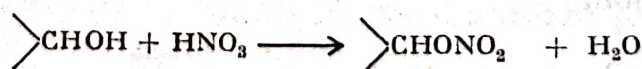
tură corespunzătoare unui xantogenat de celobioză $\left[\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9 \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array} \right]_n$,

iar după 7 zile cea corespunzătoare unui xantogenat de celotrioză $\left[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_{14} \text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array} \right]_n$. Din viscoza coaptă acizii și sărurile precipită celu-

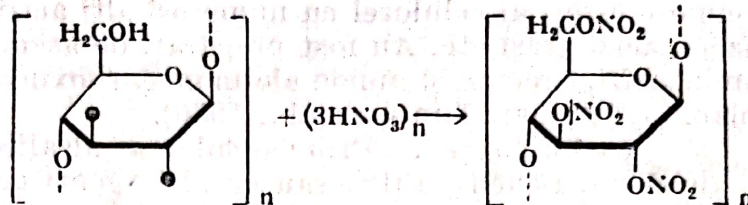
loza sub formă de hidratceluloză, ceea ce stă la baza utilizării viscozei la fabricarea mătăsii artificiale și a peliculelor de celuloză (celofan etc.).

Esteri ai celulozei. Se cunosc numeroși esteri ai celulozei, care se formează însă mai greu decît cei ai alcoolilor inferiori, din cauză că celuloza nu poate fi adusă solvită în contact cu reactivul.

Sub acțiunea acidului azotic 70% sau a unui amestec nitrant, se obțin esterii nitrici cu grade diferite de nitrare, numiți impropriu mono-, di- și trinitroceluloze. În cazul nitrării cu amestec nitrant se formează totodată și esterii sulfurici



Trinitroceluloza, cu un conținut teoretic în azot de 14,14 %, formată conform reacției

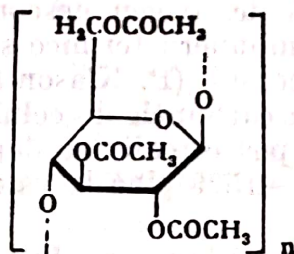


poartă și numele de piroxilină sau fulmicoton (A. Bouchonnet și colab., 1933). Celulozele cu grad mai mic de nitrare sînt numite colixiline. Nitrocelulozele cu grade diferite de nitrare se deosebesc prin solubilitatea lor și prin viscozitatea soluțiilor. Nitrocelulozele obținute în industrie, cu 10,5—11,2 % azot sînt solubile în alcool, cele cu 11,3—11,7 % azot sînt solubile în amestec alcool-eter, iar cele cu 11,8—12,4 % azot se solvă în esteri. Toți esterii nitrici ai celulozei sînt ușor inflamabili.

Sub acțiunea unor reactivi hidrolizanți nitrocelulozele sînt denitrate. Denitrări blinde se realizează cu o soluție alcool-apoasă de etilat de sodiu (G. Lunge și E. Weintraub, 1899) sau de sulfură de amoniu (B. Rassow și E. Dörr, 1924).

Trinitroceluloza dă combinații moleculare cu numeroase cetone, ca acetona, ciclohexanona, fenchona etc. Importanță practică are combinația dintre nitroceluloză și camfor.

Prin tratarea celulozei cu agenți acetilanți se obțin esteri acetici, numiți acetilceluloze. În majoritatea cazurilor se introduc trei grupări acetil de fiecare rest de D-glucoză, cu formare de triacetilceluloză. Ca agent



Triacetilceluloză

de acilare se folosește anhidrida acetică în prezența unui catalizator acid sau clorura de acetil (K. Hess și W. Weltzien, 1925). O acetilare lentă se obține prin tratarea fibrelor de celuloză cu acetat de potasiu în acid acetic glacial sau în anhidridă acetică, sau prin tratarea hidratecelulozei fin divizate cu anhidridă acetică în piridină (K. Hess și N. Ljubitsch, 1928). Triacetilceluloze solubile în cloroform, dicloretan și acid acetic glacial se obțin în industrie prin acetilare cu un amestec acid acetic — anhidridă acetică în prezență de H_2SO_4 sau ZnCl_2 .

Prin saponificarea parțială a triacetilcelulozei cu H_2SO_4 diluat se obțin acetilceluloze „secundare”, cu grad mai mic de acetilare, cum este de exemplu produsul numit „celit”, solubil în acetonă.

Acetilcelulozele au structură micro- sau macrocristalină (K. Hess și G. Schultze, 1925).

Din triacetat de celuloză cristalizat s-au obținut cristale de celuloză (R. St. J. Manley, 1961).

Se mai cunosc esteri ai celulozei cu numeroși alți acizi, ca acid formic, acid benzoic, acizi grași etc. Au fost preparați de asemenea esteri ai celulozei cu aminoacizi, precum și amide ale monocarboxilcelulozei (Z. A. Rogovin și colab., 1960; Sun Tun și colab., 1960).

Eteri ai celulozei. Prin alchilarea alcalicelulozelor cu halogenuri de alchil (O. Leuchs, 1912) sau cu alți agenți de alchilare, se obțin esteri ai celulozei. Pentru metilarea celulozei se folosește cu succes — în afara metodelor arătate la p. 127 — metilarea acetilcelulozelor cu sulfat de metil și alcalii. În aceste condiții are loc o saponificare a grupărilor acetil urmată de metilare (W. N. Haworth și colab., 1931). Eterii metilici cu $1\frac{1}{2}$ —2 grupări metoxilice de rest de D-glucoză sînt unii solubili, alții insolubili în apă. Eterii metilici ai celulozei joacă, după cum s-a arătat mai sus, un rol important în stabilirea structurii celulozei.

Se cunosc și alți esteri ai celulozei, ca eteri etilici, benzilici, trifenilmetilici etc. Benzilcelulozele se folosesc în industria lacurilor și a materialelor sintetice. S-au obținut de asemenea esteri cu acidul glicolic și cu glicolul (P. Sorygin și J. Rimașevskaja, 1933).

Oxidarea și degradarea celulozei. Acțiuni mecanice violente, ca măcinarea energetică în moară cu bile, cauzează degradări mecanice ale celulozei, care constau în distrugerea structurii cristaline. Mai importante sînt degradările termice, chimice și biologice.

La temperaturi ridicate celuloza se descompune *termic* fără a se topi, cu formarea de numeroși produși gazoși. În absență de oxigen descompunerea începe la 140—150°C, este intensă la 250—260°C și devine violentă la peste 260°C. În prezență de oxigen descompunerea începe la 100°C. Principalii produși ai descompunerii termice sînt: metanul, etanul, CO₂, CO, H₂O, acidul acetic și acetona (P. Klason și colab., 1909). În absență de oxigen rămîne ca reziduu cărbunele de celuloză. Prin încălzirea celulozei de bumbac la 300°C se poate realiza o depolimerizare treptată de la gradul de polimerizare 2800—1500 pînă la valoarea de 200 (O. P. Golova și R. G. Krilova, 1957).

La descompunerea termică în vid a celulozei se formează 1,6-anhidroglucofuranoză (O. P. Golova și colab., 1959).

Sub acțiunea acizilor tari, a sărurilor și a oxidanților celuloza suferă degradări *chimice*. Expusă acțiunii mai prelungite a acizilor tari, ca HCl și H₂SO₄, celuloza este degradată hidrolitic în etape. Primii produși de hidroliză sînt hidrocelulozele și celodextrinele. Acestea reprezintă un amestec încă macromolecular de produși de hidratare și de degradare puțin avansată, care manifestă o reactivitate și o putere reducătoare sporită față de celuloza nativă. Hidroliza mai avansată duce la formarea de oligoglucide, ca celohexoza, celotetraoza, celotrioza și celobioza. Produsul final al hidrolizei totale este D-glucoza (E. Flechsig, 1882; G. I. Ritter și colab., 1933). Ca produs secundar apare de multe ori hidroximetilfurfurol (E. Heuser și F. Eisenring, 1923).

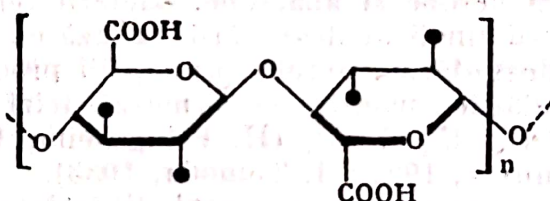
Viteza hidrolizei acide a celulozei este mult influențată de temperatură. La ridicarea temperaturii cu 10°C, viteza de hidroliză crește de 5 ori.

Constanta vitezei de hidroliză a celulozei din fag este mai mare decât aceea a celulozei din brad, coceni de porumb și turbă (I. I. Corolcov și colab., 1960).

În mod analog se produce hidroliza celulozei sub acțiunea soluțiilor concentrate ale unor săruri, ca ZnCl_2 , LiJ , $\text{Ca}(\text{CN S})_2$ etc.

Expusă acțiunii acizilor tari în prezența anhidridei acetice celuloza este degradată într-un proces numit acetoliză, cu formare de produși de degradare acetilați. Printre produșii finali ai acetolizei predomină octoacetatul de α -celobioză, cristalin, din cauză că în prezența acizilor se stabilește un echilibru între forma α și β -glicozidică a celobiozei. Octoacetatul formei α fiind greu solubil se separă în stare cristalină. În cantitate mai mică apar și acetati de celotrioza (I. Madsen, 1917; K. Freudenberg, 1921).

Sub acțiunea oxidanților celuloza suferă mai întâi oxidări la suprafața fibrelor și apoi degradări oxidative. Numeroși oxidanți ca H_2O_2 , O_3 , Br_2 , Cl_2 , acidul hipocloros, acidul cromic etc. oxidează în primul rând grupările hidroxilice de la C_6 (L. Vignon, 1898; A. Nastjucov, 1900; J. J. Murumov și colab., 1901; K. H. Bergmann, 1933 etc.). Produșii de oxidare formați, numiți oxi-celuloze, reduc soluția Fehling și prezintă grupări carboxilice care pot fi puse în evidență prin titrare. O acțiune similară exercită asupra fibrelor de celuloză și hipoazotida, NO_2 , dând naștere la acizi poliglucuronici, cu structura generală (Mc Gee și colab., 1947)



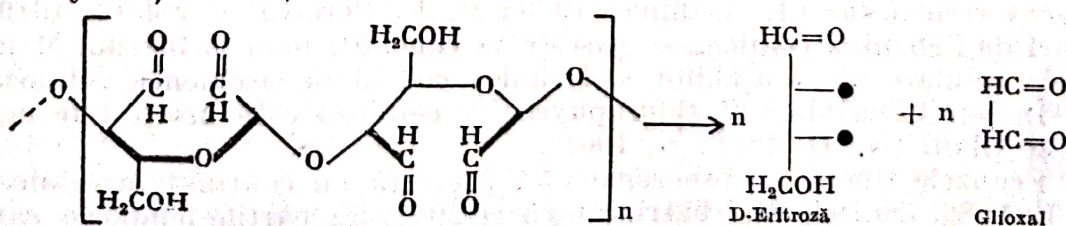
Acid poliglucuronic

În această reacție apar ca produși secundari și alți derivați ai celulozei ca nitriți, nitrați și aldehide. Mecanismul acestei oxidări a fost studiat de M. M. Pavliucenko și colab. (1960).

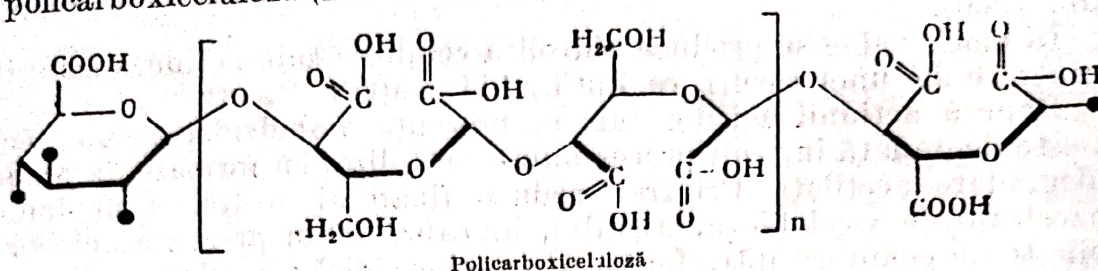
În măsură mai mică se oxidează și grupările $-\text{OH}$ de la C_2 și C_3 (E. Battenberg și A. Berg, 1953).

Celuloza se oxidează ușor cu H_3PO_4 90% în prezență de NaNO_2 trecând în celuloză oxidată (acizi celuronic) ce conțin 8–18% grupări carboxilice (S. Machida și M. Inano, 1955).

Oxidată cu acid periodic în condiții potrivite celuloza este transformată aproape cantitativ într-o 2,3-dialdehidă polimeră, care dă prin hidroliză D-eritroză și glioxal (E. L. Jackson și C. S. Hudson, 1937; G. Jayme și colab., 1944)



Supusă acțiunii oxizilor de azot 2, 3-dialdehidceluloza este oxidată la policarboxiceluloză (I.V. Ivanov și colab., 1959), cu următoarea structură



Prin deshidratarea dioximelor aldehidcelulozei s-a obținut dimetilceluloză (L. S. Galbraith și colab., 1961).

Acidul clorhidric fierbinte în prezență de FeCl_3 hidrolizează mai întâi celuloza pînă la D-glucoză, care este apoi oxidată la CO_2 și H_2O .

Sub acțiunea razelor ultraviolete, în prezența oxigenului, are loc ruperea legăturilor dintre resturile de D-glucoză, cu scăderea gradului de polimerizare a celulozei. Cuantele de lumină absorbite cauzează totodată o oxidare a grupărilor hidroxilice (O. B. Zapolski, 1961).

Degradarea biochimică a celulozei se desfășoară în natură pe scară uriașă îndeosebi în sol, datorită activității microorganismelor, care acționează asupra celulozei prin enzime specifice. Participă la degradare bacterii aerobe și anaerobe, bacterii termofile, ciuperci și actinomicete. Produșii finali ai degradării variază cu natura microorganismelor. În cazul degradărilor aerobe principalii produși finali sînt CO_2 și H_2O , iar la degradările anaerobe se formează acizi grași și o serie de produși gazoși, ca CH_4 , H_2 și CO_2 (H. Pringsheim, 1912, 1931; A. C. Thaysen și H. J. Bunker, 1927; J. Tomoda, 1933).

Din unele microorganisme au putut fi izolate enzime specifice care acționează asupra celulozei. Astfel din *Aspergillus oryzae* au fost izolate două enzime, celulaza și celobiaza (W. Grassmann și colab., 1933). Celulaza hidrolizează celuloza relativ ușor pînă la oligoglucide superioare celohexaozei. Oligoglucidele formate din 3—6 resturi de D-glucoză sînt hidrolizate mai greu de către celulază, iar celobiaza deloc. Hidroliza acestor oligoglucide este efectuată de către celobiază. Aceasta a fost izolată și din *Myrothecium verrucaria* (D. R. Whitaker, 1953/54).

Răspîndire în regnul vegetal. În plantele inferioare celuloza apare numai în cantitate mică în unele specii. Celuloza se găsește în *Didymium squamulosum* (*Micomycetae*) și în mediile de cultură ale unor bacterii (v. mai jos bacterioceluloză).

Mai frecvent se întîlnește celuloza la ciuperci și la alge, îndeosebi la cele verzi, de exemplu în *Laminaria*, *Gelidium*, *Irideae laminarioides* și *Fucus vesiculosus* (J. Asahina, 1939; E. E. Percival și colab., 1949). Alături de lichenină celuloza se găsește în cantități mici în licheni. Membranele celulare ale mușchilor și ferigilor conțin de asemenea celuloză.

În pereții celulari ai chlorophyceelor celuloza este însoțită de manani și xilani (R. D. Preston, 1961).

Frunzele tinere ale fanerogamelor prezintă un conținut în celuloză pînă la 10%, frunzele mai bătrîne pînă la 20%, iar părțile lemnoase cam

60%. Deosebit de bogați în celuloză sînt perii semințelor de bumbac (90% celuloză). În tabela 4 este dată compoziția chimică a cîtorva esențe (după C. G. Schwalbe și E. Becker, 1919).

Tabela 4
Compoziția chimică a cîtorva esențe

	Fag	Molid	Pin	Mesteacăn	Plop
Celuloză	53,46	57,84	54,25	45,30	47,11
Lignine	22,46	28,29	26,35	19,56	18,24
Alte poliglucide	25,88	14,30	13,25	27,91	24,47
Materii pectice	1,75	1,22	1,11	1,61	1,82
Rășini, ceruri, lipide	1,20	2,34	3,32	1,68	2,87
Proteide	1,05	0,69	0,80	0,74	0,63
Acid acetic	2,34	1,44	1,40	4,65	4,17
Cenușă	1,17	0,77	0,39	0,39	0,32

Asupra conținutului în celuloză al principalelor plante de cultură, v. vol. III.

Rol fiziologic. Celuloza îndeplinește în regnul vegetal rolul de substanță de structură, care asigură forma plantei. În îndeplinirea acestui rol ea este de cele mai multe ori ajutată de substanțe incrustante, ca lignine, hemiceluloze, materii pectice, ce servesc ca substanțe de umplere și de cimentare.

Utilizări practice. Celuloza și derivații ei găsesc o largă aplicație practică. Producția mondială de celuloză se cifrează la peste 12 milioane tone anual. Ca materii prime vegetale pentru obținerea celulozei sînt folosite lemnul de conifere, paie, trestia etc.

Din celuloză se fabrică hîrtia după procedeul cu sulfat sau cu sulfit. Ea servește de asemenea la fabricarea fibrelor vulcan. Prin tratarea hîrtiei de filtru cu H_2SO_4 diluat se obține hîrtia de pergament.

Hidrolizată cu acizi minerali tari (HCl supraconcentrat 41% sau H_2SO_4 dil.) celuloza din lemn dă D-glucoză brută, care poate fi transformată prin fermentație în alcool.

Soluțiile de nitroceluloză cu viscozitate mare sînt folosite la fabricarea fibrelor de celuloză și a filmelor. Cele cu viscozitate mijlocie și mică servesc la fabricarea lacurilor. Nitroceluloze cu grad înalt de nitrare sînt utilizate în industria materiilor explozive. În amestec cu camfor și muianți se obține din nitroceluloze celuloid.

Acetilcelulozele tind să înlocuiască nitrocelulozele ușor inflamabile în fabricarea filmelor, fibrelor și a lacurilor. La fabricarea fibrelor pe bază de celuloză mai servește și tiouretan-celuloza obținută din viscoză, $ZnSO_4$ și anilină.

Unii eteri ai celulozei sînt folosiți în prepararea unor paste de tipografie, cleiuri, creme etc.

Bacterioceluloza. Prin bacterioceluloză se înțelege celuloză produsă de bacterii în mediile de cultură. A fost găsită în mediile de cultură a bacteriilor *Acetobacter xylinum* conținînd hexoze (A. I. Brown, 1886). Privită cu ochiul liber această bacterioceluloză apare ca o membrană

gonflată. În privința solubilității se aseamănă cu celuloza (H. Fikentscher, 1932). Fotografia cu microscopul electronic arată că bacterioceluloza se prezintă în mediile de cultură sub formă de fire lungi, împîslite, avînd grosimea de 100—200 Å (E. Franz și E. Schiebold, 1943). Structura cristalină a bacteriocelulozei este identică cu cea a celulozei native.

Lichenina. Din *Cetraria islandica* a fost izolat de J. Berzelius (1814) un glucan, care a primit numele de lichenină. Mai târziu lichenina a fost găsită și în alți licheni (P. Karrer, 1924). În cantitate mică (2%) lichenina apare în *Cladonia alpestris* (B. Drake, 1940). Cu toate că se găsește îndeosebi în pereții celulari, lichenina pare să constituie mai mult o poliglucidă de rezervă decît de structură.

Lichenina este o pulbere albă, ușor solubilă în apă fierbinte, din care se separă la răcire sub formă de gel. Din soluții apoase diluate ea poate fi precipitată cu alcool. Soluțiile apoase sînt optic inactive (A. Ulander și B. Tollens, 1906), dar soluțiile în NaOH 2n sînt slab dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +8,3^\circ$ (K. Hess și E. Messmer, 1927).

Determinările de greutate moleculară au dat pentru lichenină valori relativ mici, situate între 10 000 și 40 000 (H. Staudinger și B. Lantzsch, 1940).

Lichenina nu se colorează cu iodul (deosebire față de amidon).

Din cercetările asupra produșilor de hidroliză rezultă că lichenina are o structură asemănătoare cu aceea a celulozei. Sub acțiunea acizilor tari lichenina este hidrolizată cu formare de D-glucoză (P. Klason, 1886; A. Ulander și B. Tollens, 1906), iar prin hidroliză enzimatică cu lichenază extrasă din semințe încolțite se obține pînă la 96% D-glucoză (P. Karrer și M. Staub, 1924), ceea ce dovedește că lichenina este un glucan.

Prin acetoliza cu anhidridă acetică în prezență de H_2SO_4 se obțin cantități mici (9%) de octoacetilcelobioză (P. Karrer și colab., 1923), dar prin scindare cu extracte enzimatice care nu conțin celobiază s-a obținut în cantitate mare celobioză (P. Pringsheim și W. Kusenack, 1924), ceea ce indică existența legăturilor 1,4- β -glicozidice, ca cele din celuloză.

Prin degradări enzimatice s-a dovedit recent că resturile de β -D-glucopiranoză sînt legate consecutiv de două ori prin legături 1—4 și apoi printr-o legătură 1—3 (W. L. Cunningham și D. J. Manners, 1961; A. S. Perlin și S. Suzuki, 1962).

Datorită celor trei grupări hidroxilice libere în resturile de D-glucoză, lichenina formează ca și celuloza, un triacetat și un trimetileter. Prin hidroliza licheninei complet metilate, obținută prin tratare cu sulfat de metil sau cu iodură de metilpiridiniu (K. H. Meyer și P. Gürtler, 1948), se formează 70—80% 2, 3, 6-tri-O-metil-D-glucoză și 30—20% 2, 4, 6-tri-O-metil-D-glucoză, de unde s-a dedus că în lichenină există pe lîngă legăturile 1, 4- β -glicozidice și aproximativ 27% legături 1, 3- β -glicozidice. Aceste concluzii sînt confirmate și de röntgenograme (R. O. Herzog și H. W. Gonell, 1924), cît și de rezultatele degradării cu acid periodic și de analizele cromatografice ale unor esteri ai trimetil-D-sorbitolului obținuți prin reducerea 2, 3, 6- și a 2, 4, 6-tri-O-metil-D-glucosei amintite mai sus (K. H. Meyer și P. Gürtler, 1947; R. A. Boissonnas, 1947).

Molecula licheninei este probabil neramificată și constituită din vreo 100—200 resturi de β -D-glucoză (S. Peat și colab., 1957).

Lichenina se obține din licheni prin extragere cu apă fierbinte și precipitare prin înghețare. Din *Cetraria islandica* randamentul este de 20—30%.

Un glucan asemănător licheninei a fost semnalat în spicele de ovăz (D. L. Morris, 1942; G. Letzig, 1951).

Lichenina este deseori însoțită de poliglucide înrudite cu ea, mai puțin bine studiate, cum sînt izolichenina (E. Salkovski, 1920; P. Karrer și B. Ioos, 1924) și lichosanul (H. Pringsheim și C. Lamm, 1931). Izolichenina, ușor solubilă în apă rece, dă cu iodul o colorație albastră; ea nu este probabil un produs unitar, putînd fi fracționată în mai multe componente (K. H. Meyer și P. Görtler, 1947). Izolichenina a fost găsită în *Cetraria islandica*, *Parmelia abessinica*, *Rocella montagnei* (T. R. Seshadry și colab., 1942/43) și în licheni japonezi (T. Minagava, 1933). Cercetări recente au arătat că în izolichenină există legături α -1,4 și 1,3 între resturile de D-glucoză și că prin hidroliză parțială se obține maltoză și nigeroză (St. Peat și colab., 1961).

Amidonul. Amidonul este cea mai importantă poliglucidă de rezervă din regnul vegetal. În cantitate mai mare el se găsește depozitat sub formă de granule în tubercule, semințe și chiar în părțile lemnoase ale plantelor, în cantitate mică apare în aproape toate organele vegetale.

Amidonul este primul produs ușor vizibil al fotosintezei care apare în frunze sub formă de granule zise primare. Sub acțiunea enzimelor amidonul primar este repede hidrolizat pînă la D-glucoză, care este transportată liberă sau sub formă de esteri fosforici spre alte organe ale plantei, unde are loc o resintetizare a amidonului și depozitare sub formă de granule secundare.

Proprietăți fizice. Amidonul se prezintă ca o pulbere albă, ce conține atunci cînd este uscat la aer 10—20% apă, care se pierde prin uscarea înceată la 105°C. Produsul anhidru este higroscopic; absorbția de apă este însoțită de degajare de căldură.

În contact cu apă rece granulele de amidon se umflă încet, fără a se solvi. În apă fierbinte are loc solubilizare cu formare de soluție coloidă, determinată de ruperea granulelor. Soluțiile mai concentrate sînt vîskoase și formează la răcire un gel, numit coca de amidon. Prin anumite tratamente (v. degradarea amidonului) se obține în urma unei depolimerizări parțiale un produs solubil în apă, numit amidon solubil.

În soluții de săruri, în soluții diluate de hidroxizi și în unele medii organice, ca acid formic și formamidă, amidonul este mai ușor solubil decît în apă. Soluțiile de amidon sînt puternic dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +190 - 195^\circ\text{C}$.

Proprietăți chimice. Fiind ca și celuloza un glucan, proprietățile chimice ale amidonului sînt asemănătoare cu ale celulozei.

Grupările hidroxilice libere se pot acetila prin tratarea amidonului cu anhidridă acetică în prezență de catalizatori sau cu amestec anhidridă acetică — piridină (P. Brigl, 1928; K. Hess, 1928). Triacetilamidonul

obținut prezintă în soluție cloroformică rotația $[\alpha]_D^{20} = +170^\circ$ (R. L. Whistler, 1944).

S-au obținut esteri ai amidonului și cu alți acizi organici, de asemenea cu acid azotic, dar acești esteri nu prezintă în majoritatea cazurilor importanța practică pe care o au esterii celulozei.

Pentru stabilirea structurii amidonului sînt importanți derivații obținuți prin metilare, adică trimetileterii (trimetoxiderivații). Metilarea completă se realizează prin tratare cu sulfat de metil în prezență de alcalii

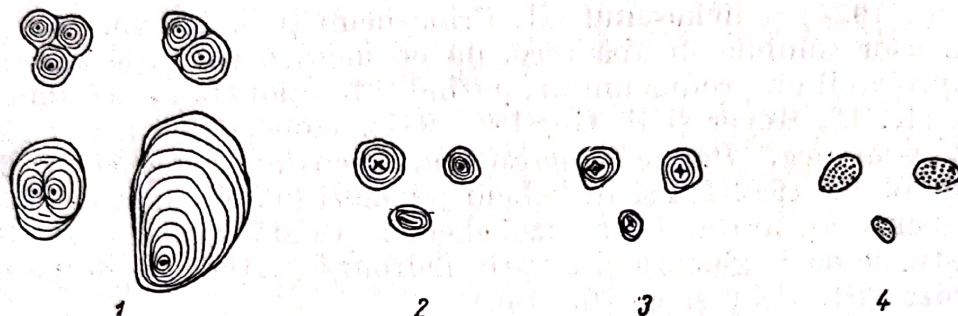


Fig. 4. — Granule de amidon.

1 — Cartofi; 2 — grlu; 3 — secară; 4 — orez.

a amidonului sau a triacetilamidonului (I. C. Irvine, 1926 ; W. N. Haworth și colab., 1928). Conținutul în metoxil al trimetilderivatului astfel obținut este de 44 % față de 45,5 % cît este valoarea teoretică. O metilare mai completă se obține prin tratarea amidonului cu Li în NH_3 lichid și apoi cu JCH_3 (K. Freudenberg, 1943).

În amidon hidrogenul hidroxilic poate fi schimbat cu deuteriu (N. W. Taylor și colab., 1961).

Constituție și structură. După natura plantei în care se găsesc, granulele de amidon de rezervă au formă rotundă, ovală sau poliedrică, cu dimensiuni cuprinse între 0,002—0,15 mm. În granule amidonul este așezat în straturi concentrice formate în jurul unui sîmbure central, care nu este însă centrul geometric, ci centrul organic al granulei. Unele granule prezintă un singur sîmbure, altele mai mulți sîmburi, înconjurat fiecare de straturi concentrice (fig. 4). Granulele de amidon din cartofi sînt relativ mari, cele din cereale și îndeosebi cele din orez sînt mici. În granule amidonul este întotdeauna însoțit de cantități mici de alte substanțe organice și de substanțe minerale, ca SiO_2 și H_3PO_4 .

Cercetarea granulelor de amidon cu microscopul de polarizație (A. Frey-Wyssling, 1940), cît și röntgenogramele au arătat existența unei structuri parțial cristaline, mult inferioară însă celei constatate la fibrele de celuloză. Granulele de amidon conțin aproximativ 20 % apă, care face parte din această structură parțial cristalină, dar poate fi îndepărtată prin uscare în vid la 60°C .

Încă mai de mult (L. Maquenne, 1903/04) s-a constatat că granulele de amidon sînt constituite din două componente, amiloza și amilopectina. În concepția mai veche se considera că amiloza, numită și β -amiloza, ar

forma partea centrală a granulei, iar amilopectina, numită și α -amiloză, ar forma partea exterioară. Mai nou se admite că amiloza și amilopectina sînt uniform repartizate în întreaga granulă. De asemenea părerea mai veche că diferențierea în amiloză și amilopectină s-ar produce abia în urma diferitelor tratamente la care sînt supuse granulele de amidon în vederea stabilirii structurii lor, nu mai este valabilă astăzi.

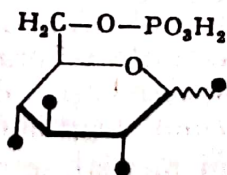
Cele două fracțiuni, amiloza și amilopectina, se deosebesc prin proprietățile și structura lor. Amiloza dă cu iodul o colorație albastră închisă, iar amilopectina se colorează în albastru-violet. Aceste colorații dispar de obicei la încălzire și reapar la răcire. Colorația se datorește formării unor aducți sau a unor produși de incluziune (v. p. 158).

La preparate de amiloză obținute prin sinteză enzimatică s-a constatat că colorația cu iodul apare la o lungime a catenei formată din 18 resturi de D-glucoză, intensificîndu-se treptat cu creșterea lungimii catenei. Atunci cînd catena este formată din 400 resturi de D-glucoză se atinge intensitatea de colorație pe care o dă cu iodul amiloza naturală (J. M. Bailey și W. J. Welan, 1961).

S-a stabilit că iodul este fixat de amidon sub formă de ioni J_3^+ (V. O. Mokhnach și N. M. Rusakova, 1962).

Comportarea diferită față de iod permite determinarea raportului dintre amiloză și amilopectină în soluțiile de amidon (R. M. McCready și W. Z. Hassid, 1943).

Amiloza se solvă în apă fierbinte cu formarea unei soluții coloide limpezi, neviscoasă, pe cînd amilopectina dă cu apă o cocă. Proprietatea amidonului de a forma cocă se datorește deci amilopectinei. Prin dializă sau alte metode fizice amiloza și amilopectina din semințe se obțin libere de substanțe minerale. Acidul fosforic se găsește în amidonul din cereale sub formă de fosfolipide, ce se pot îndepărta prin extragere cu solvenți organici (T. I. Schoch, 1942). În schimb, amilopectina din tubercule nu se poate separa de cantități mici de acid fosforic nici prin metode fizice, nici prin tratare la rece cu acizi sau baze diluate. În amilopectina din tubercule acidul fosforic se găsește legat chimic sub formă de ester. Din amilopectina din cartofi a fost izolat esterul D-glucopiranozo-6-fosforic, identic cu esterul Robison (v. p. 45) (T. Posternack, 1935).



Ester D-glucopiranozo-6-fosforic

Hidroliza amidonului din cartofi cu ajutorul α -amilazei permite izolarea unui monofosfat de maltotetraoză (T. A. Posternack, 1951), în care restul de acid fosforic este legat la C_6 al restului al treilea de D-glucoză de la capătul reducător al maltotetraozei (F. W. Parrisch și W. J. Whelan, 1961).

În amidonul de diferite proveniențe au fost găsite următoarele cantități de acid fosforic (după M. Samec și H. Haert, 1914) (tabela 5).

Tabela 5
Conținutul în acid fosforic al amidonului de proveniență diferită

Amidon din	P %	Amidon din	P %
Cartofi	0,112	<i>Colchicum autumnale</i>	0,016
Castane sălbatice	0,016	<i>Curcuma</i> sp.	0,162
Grâu	0,105	<i>Manihot utilissima</i>	0,012
Orez	0,039	<i>Maranta arundinaceae</i>	0,031
Porumb	0,034		

Din rezultatele obținute prin analiza röntgenografică se poate deduce că cel puțin în anumite soiuri de cartofi există amiloză în stare cristalină.

Cu ajutorul cromatografiei pe coloană amiloza din granulele de amidon de cartofi a putut fi separată în două fracțiuni (M. Ulmann și M. Richter, 1960). Prin dispersare în dimetilsulfoxid a fost obținută din amidon de cartof amiloză cu greutate moleculară mare (Ph. J. Killion și J. F. Foster, 1960).

Din soluțiile coloide de amidon precipită prin ședere o parte din amiloză, datorită formării unor agregate mai mari, cu structură microcristalină. Fenomenul poartă numele de retrogradarea amidonului din soluție.

rotația specifică a soluțiilor în NaOH 1 n de amiloză este $[\alpha]_D^{20} = +220^\circ$ și de amilopectină $[\alpha]_D^{20} = +150^\circ$.

În decursul hidrolizei acide a amidonului au loc modificări ale activității optice care nu sînt însă conexe cu modificările în greutatea moleculară (M. J. Kniaginicev și Yu. R. Bolchovitina, 1962).

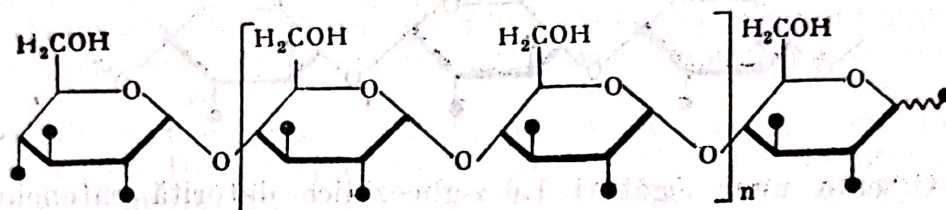
Numeroase cercetări asupra comportării amilozei, amilopectinei și a derivaților lor au permis să se cunoască destul de bine constituția și structura celor două fracțiuni ale amidonului. Importante au fost în această privință îndeosebi cercetările asupra produșilor de hidroliză acidă și enzimatică ai amilozei, amilopectinei și ai derivaților metilați și acetilați, cît și cercetările asupra produșilor degradării periodice (v. p. 102).

Prin hidroliza amidonului metilat se obține ca principal produs de hidroliză 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoza, de unde se deduce existența unor legături 1,4 între resturile de D-glucoză. Prin hidroliza enzimatică a amilozei se obține ca singură diglucidă maltoza, iar din amilopectină rezultă în aceleași condiții pe lîngă maltoză și izomaltoză (v. la diglucide) și chiar triglucide ca panoza și maltotrioza (v. la triglucide). Aceasta dovedește existența legăturilor 1,4- α -glicozidice atît în amiloză, cît și în amilopectină, dar în cazul celei din urmă și prezența unor legături 1,6- α -glicozidice, existente în izomaltoză și panoză. Printre produșii de hidroliză ai nici

unui soi de amidon nu s-a constatat prezența unor oligoglucide cu legături β -glicozidice.

Pe baza acestor date și a cantităților de acid formic găsite la degradarea periodică (K. H. Meyer, 1948/49), s-a stabilit mai întâi structura mai exactă a amilozei.

Macromolecula amilozei este formată din resturi de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic, alcătuind un lanț liniar, neramificat, care se poate reprezenta precum urmează



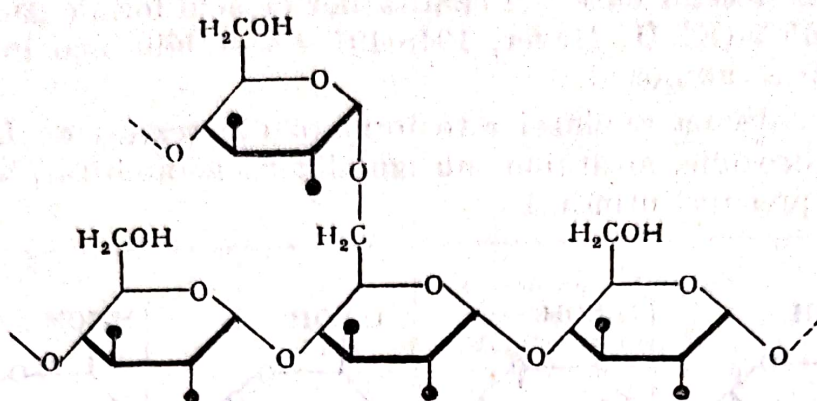
Amiloză

După originea amilozei se calculează din rezultatele obținute la hidroliza derivatului metilat, grade de polimerizare între 250 și 1 000. Pentru amiloza din porumb s-a calculat un lanț format din 330—350 resturi de D-glucoză (K. H. Meyer și colab., 1940). Determinări de greutate moleculară executate cu diferite probe de amiloză din porumb au dat valori variind între 40 000 și 340 000, ceea ce corespunde la un grad de polimerizare între 250 și 2 100. Pare astfel că macromoleculele amilozei pot avea dimensiuni foarte diferite.

Cercetări recente indică că în unele amiloze există, în cantitate mică, lanțuri cu un număr mic de ramificații și legături anormale 1,3- β -glicozidice.

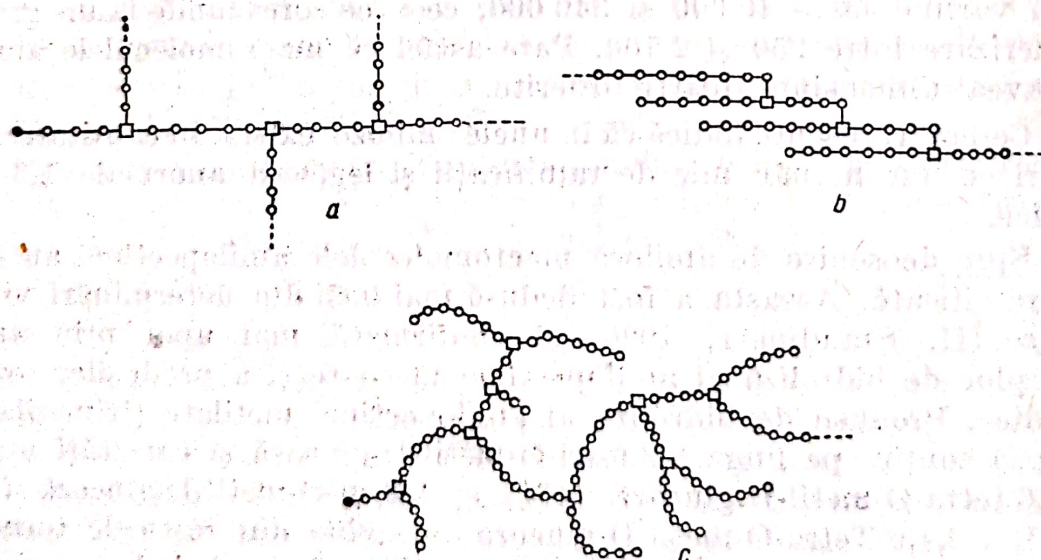
Spre deosebire de amiloză macromoleculele amilopectinei au structură ramificată. Aceasta a fost dedusă mai întâi din determinări viscozimetrice (H. Staudinger, 1936) și confirmată mai apoi prin analiza produșilor de hidroliză ai amilopectinei metilate și a produșilor oxidării periodice. Produșii de hidroliză ai amilopectinei metilate (trimetilamilopectină) conțin pe lângă 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoză și cantități mici de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză (4%) și 2,3-di-O-metil-D-glucoză (3,8—4,6%). 2,3,4,6-Tetra-O-metil-D-glucosa provine din resturile terminale de D-glucoză, iar prezența 2,3-di-O-metil-D-glucosei indică existența unor ramificații grefate pe atomii de carbon 6 ai resturilor de D-glucoză din catena centrală (K. Freudenberg, 1943) (v. fig. 6). Ramificațiile se formează în urma eliminării unei molecule de apă între gruparea hidroxilică de la atomul de carbon amintit (C_6) și gruparea hidroxilică semiace-talică a unui rest de D-glucoză care constituie unul din capetele catenei

laterale. Catenele laterale sînt deci legate de catena centrală prin legături 1,6- α -glicozidice



Existența unor legături 1,6- α -glicozidice datorită catenelor laterale este confirmată și de prezența izomaltozei și panozei printre produșii de hidroliză enzimatică ai amilopectinei, de care s-a vorbit mai sus, cît și de produșii degradării periodice. Acestea din urmă arată existența cîte unui rest terminal nereducător la 25—30 resturi de D-glucoză (F. Brown și colab., 1948 ; K. H. Meyer și colab., 1948/49). Din aceste date se mai deduce că ramificațiile sînt formate din 25—30 resturi de D-glucoză.

Din faptul că în hidrolizatele amilopectinei metilate se găsesc cantități aproximativ egale de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză și de 2,3-di-



Legenda

- = Rest reductător de D-glucoză
- = Resturi de D-glucoză legate 1,4- α -glicozidic
- = " " " " 1,6- α -glicozidic

Fig. 5. — Model al unei molecule de amilopectină.

O-metil-D-glucoză se deduce cu multă probabilitate că molecula amilopectinei nu este uniramificată, după cum a fost admis de H. Staudinger (1937) (fig. 5 a), ci ar avea, după W. N. Haworth (1937), formă lamelară (fig. 5 b) sau formă multiramificată, numită dicotonică, admisă de K. H. Meyer (1940) (fig. 5 c).

Printre produșii de acetoliză ai amilopectinei din porumb au fost găsite cantități mici de nigeroză acetilată (diglucidă, p. 96), ceea ce indică existența unor legături anormale 1,3- α -glicozidice (M. L. Wolfrom și A. Thompson, 1956).

Deosebirile structurale ale amilozei față de amilopectină se manifestă și în comportarea unor derivați. Astfel triacetilamiloza formează, spre deosebire de triacetilamilopectină, filme analoge aceloră obținute la triacetilceluloză, ceea ce se explică prin structura analogă neramificată a amilozei și celulozei.

Gradul de polimerizare a amilopectinei variază ca și în cazul amilozei, cu originea ei. De exemplu pentru amilopectina din porumb s-a găsit gradul de polimerizare 280, iar pentru aceea din cartofi 1 900 (K. H. Meyer și colab., 1948). Pentru amilopectine de altă origine s-au găsit grade de polimerizare pînă la 6 000.

Din comportarea față de iod și periodat a unor produși de degradare enzimatică a amidonului s-a ajuns la concluzia că ipoteza emisă pentru prima dată de C. H. Hanes (1937) a unei structuri în spirală a macromoleculelor de amiloză și amilopectină, este cel puțin parțial valabilă. Prin cercetări röntgenografice a fost confirmată în primul rînd structura în spirală (elicoidală) a amilozei (R. E. Rundle, 1947). Această structură explică, după cum se va arăta mai exact la degradarea enzimatică a amidonului, formarea unor combinații numite de incluziune, cum sînt de exemplu combinațiile cu iodul, prin pătrunderea acestuia în canalul (lumenul) din interiorul spiralei. Se pare că în interiorul spiralei se stabilește o legătură între atomii de iod și atomii de hidrogen de la C₁ și C₄ ai resturilor de D-glucoză, astfel încît fiecărei răsuciri a spiralei i-ar corespunde un atom de iod (K. H. Meyer și colab., 1947/1948).

Complexul iod-amiloză prezintă conductivitate electronică similară cu cea constatată la macromoleculele proteice (W. J. Peticolas, 1963).

Separarea amilozei de amilopectină. Pentru separarea amilozei de amilopectină au fost propuse numeroase metode constînd în principiu din separări prin adsorbție selectivă, prin electro-dializă sau prin precipitare selectivă. Cea mai des utilizată metodă este astăzi precipitarea selectivă cu formarea de complecși organici ai amilozei. După T. S. Schoch (1942), amidonul brut se degresează și se încălzește timp de 2 ore la 109°C cu 50 părți apă și 2 părți n-butanol (sau n-alcool amilic sau ciclohexanol). Se adaugă soluției calde 2 părți alcool izoamilic. La răcire precipită un produs de adiție cristalin al amilozei cu butanolul. După separarea acestuia se precipită amilopectina rămasă în soluție cu etanol. Prin această metodă s-a putut obține și amiloză liberă în stare cristalină.

Raportul între amiloză și amilopectină variază mult la amidonul din diferitele plante, după cum rezultă din datele tabelii 6 (după F. L. Bates și colab., 1943).

Tabela 6

Conținutul în amiloză și amilopectină a amidonului de proveniență diferită, în %

Amidon din	Amiloză	Amilopectină	Amidon din	Amiloză	Amilopectină
Orez cleios	0	100	Cartofi	22	78
Porumb ceros	0	100	Griș	24	76
Orez	17	83	Sago	27	73
Tapioka	17	83	Tubercule de crin	34	66
Porumb	21	79	Mazăre cu semințe zbîrcite	75	25

După cum se vede, în orezul cleios și în porumbul ceros se găsește numai amilopectină, iar în mazărea cu semințe zbîrcite predomină amilopectina. Prin selecție artificială s-au obținut soiuri de porumb conținând 75–80% amiloză. Amidonul din *Trapa bispinosa* conține 15% amiloză (V. L. N. Murty și colab., 1962).

Degradarea amidonului. Sub acțiunea căldurii, a agenților chimici și a enzimelor, amidonul suferă ușor degradări.

Prin încălzire la peste 150°C, sau prin încălzire cu glicerol la 190°C, granulele de amidon se sparg și macromoleculele suferă depolimerizări (K. Zulkowski, 1880, 1890). Produșii formați, solubili în apă (amidon solubil), care au fost studiați mai îndeaproape de A. Pictet (1922–1929), reprezintă un amestec de produși de degradare în marea lor majoritate încă macromoleculari. În cazul încălzirii cu glicerol, acesta pare să intre sub formă glicozidică în constituția produșilor de degradare ai amidonului (E. Berner și F. Melhus, 1933).

Sub acțiunea acizilor amidonul este ușor hidrolizat. Prin hidroliză menajată se obțin produși de degradare macromoleculari, ce poartă denumirea generală de dextrine. Procesul de degradare poate fi urmărit prin modificarea proprietăților fizice și chimice ale diferitelor dextrine în funcție de greutatea lor moleculară. Cu scăderea greutății moleculare scade rotația lor specifică și intensitatea colorației cu iodul, în schimb crește puterea reducătoare. În tabela 7 sînt date denumirile diferitelor dextrine și caracteristicile lor.

Tabela 7

Caracteristicile dextrinelor în funcție de gradul de polimerizare

Dextrine în ordinea descrescîndă a gradului de polimerizare	$[\alpha]_D$	Colorația cu iodul	Puterea reducătoare (maltoza=100)
Amilodextrine	+190–195°	albastru	0,6–2
Eritrodextrine	+194–196°	roșu-brun	3–8
Achroodextrine	+192°	incolor	10
Maltodextrine	+181–183°	incolor	26–43

Cercetări mai noi au arătat că diferitele dextrine din această tabelă reprezintă amestecuri de produși cu greutăți moleculare foarte diferite; de aceea clasificarea în cele patru grupe de dextrine este astăzi abandonată.

Printre produșii hidrolizei incomplete a amidonului au fost găsite maltotrioza și maltotetraza (A. G. Clark și K. R. L. Mansford, 1963).

Hidroliza acidă totală a amidonului duce la D-glucoză (K. S. Kirchhoff, 1814). Acidul clorhidric 2% hidrolizează în decurs de 1 oră 95% din amidon cu formare de D-glucoză. Hidroliza completă a amidonului se realizează chiar cu o soluție apoasă de CO_2 la 186°C , în decurs de 5 ore (M. A. Dewey și N. W. Krase, 1933). Sub acțiunea acizilor mai diluați, de exemplu prin încălzire pe baia de apă cu H_2SO_4 0,05 n, se obțin, în urma hidrolizei incomplete a amidonului, oligoglucide, după cum s-a arătat la descrierea amilozei și a amilopectinei.

Degradarea enzimatică a amidonului este un proces de mare importanță teoretică, biochimică și practică. În natură se găsesc răspândite enzime care acționează în mod diferit asupra amidonului, ducând la produși de degradare diferiți.

Se disting trei tipuri de degradare enzimatică a amidonului: a) hidroliza enzimatică, b) fosforoliza și c) transglucozidarea.

Hidroliza enzimatică, în care agentul hidrolizant propriu-zis este apa, are loc în prezența enzimelor numite amilaze, răspândite în toate organele plantelor care conțin amidon. Au fost izolate două tipuri de amilaze, α -amilaze și β -amilaze.

α -Amilazele numite și dextrinogen-amilaze se găsesc în cantitate mai mare în malt, în *Aspergillus* și în bacterii, de asemenea în regnul animal în saliva și pancreasul omului și al animalelor. α -Amilaza a fost obținută în stare cristalină din orzul încolțit (S. Schimmer și A. Balls, 1948/49), din *Bacillus subtilis* (K. H. Meyer și colab., 1947) și din organe animale.

β -Amilazele, numite și zaharogen-amilaze, se întâlnesc numai în regnul vegetal, în semințele de cereale, orez, fasole, soia, cartofi etc. În stare cristalină au fost obținute β -amilaze din orzul încolțit (E. H. Fischer, K. H. Meyer și colab., 1950/51) și din cartofi (A. Balls și colab., 1946/48).

Cele două amilaze se pot separa datorită comportării diferite față de acizi și temperatură. α -Amilazele devin repede inactive la pH 3, la temperatura de 30°C , condiții în care β -amilazele sînt destul de stabile. La pH 6—7 și 70°C activitatea β -amilazelor încetează, pe cînd α -amilazele sînt rezistente în aceste condiții, îndeosebi în prezență de ioni de Ca.

Modul de acțiune al celor două amilaze este diferit. Sub acțiunea α -amilazelor edificiul macromolecular al amidonului este repede dislocat, ceea ce se manifestă prin solubilizarea amidonului și dispariția colorației cu iodul. Expus acțiunii β -amilazelor, amidonul se solubilizează foarte încet și parțial, colorația cu iodul menținîndu-se. Totodată apar însă în cantitate mai mare produși de degradare cu caracter reducător.

Datorită unor cercetări minuțioase, mecanismul de degradare a amidonului, respectiv a amilozei și a amilopectinei, a fost lămurit în cea mai mare parte (K. Freudenberg și colab., 1930; E. Ohlsson, 1930; K. Myrbäck, 1943; K. H. Meyer și colab., 1941—1949).

α -Amilazele scindează de preferință legăturile 1,4- α -glicozidice din interiorul macromoleculelor, în primul rînd cele îndepărtate de capetele lanțului, ceea ce determină solubilizarea amidonului amintită mai sus. Dextrinele formate sînt scindate în continuare în același fel, dar cu o viteză care scade pe măsură ce se scurtează catena dextrinei. Se pare că în cazul amilozei formarea unor fracțiuni de catenă compuse din 6 resturi de D-glu-

coză are prioritate. Degradarea în continuare a acestor fracțiuni este foarte încetă. În cele din urmă se formează maltotrioza și din aceasta prin scindarea unui rest de D-glucoză ca produs final al degradării maltoza, în

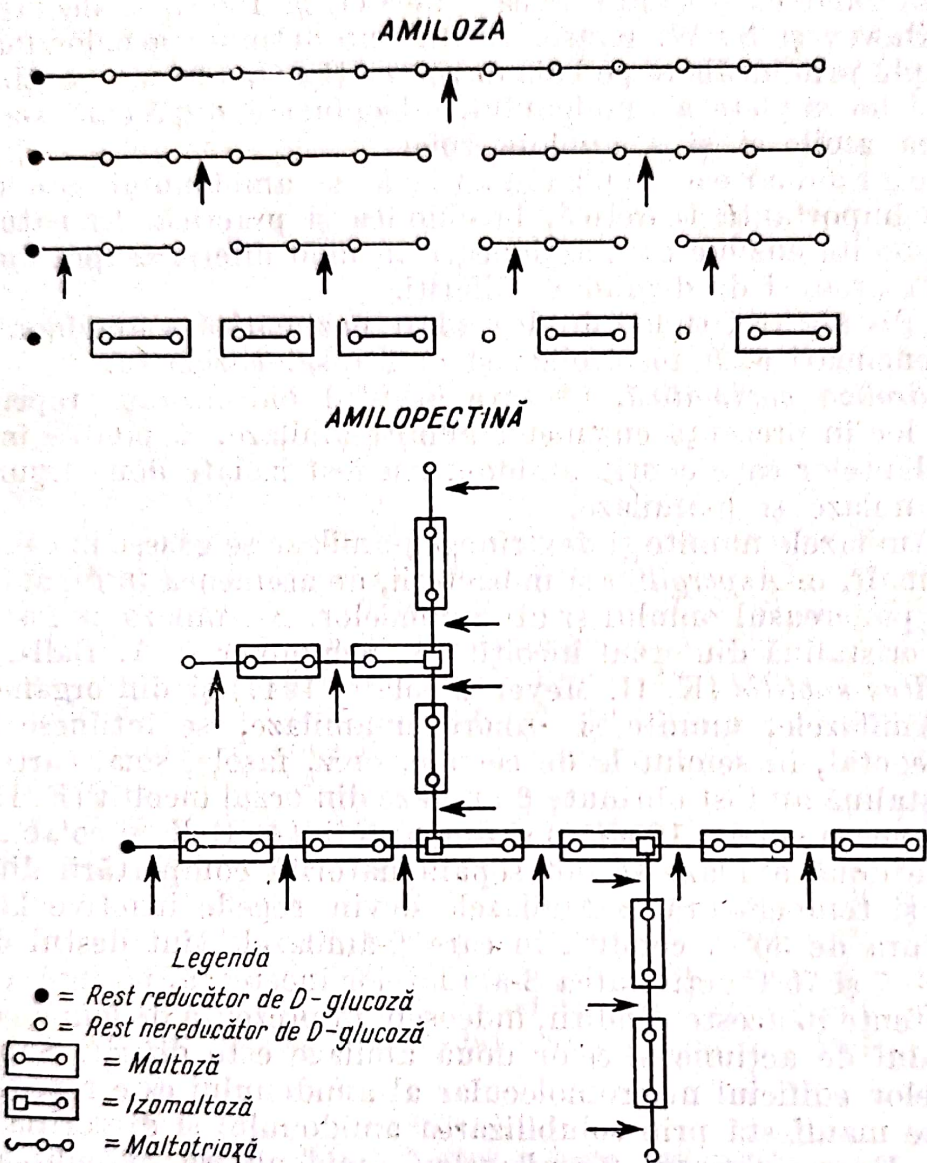


Fig. 6. — Reprezentarea schematică a degradării amilozei și amilopectinei de către α -amilază.

cantitate de 87%, alături de 13% D-glucoză. Maltoza nu mai poate fi scindată de către α -amilaze.

În cazul amilopectinei degradarea sub acțiunea α -amilazelor urmează principal aceași cale, dar decurge mai încet. În funcție de originea și gradul de ramificație a amilopectinei se formează în etapa finală amestecuri diferite de oligoglucide, heptaoze pînă la triglucide și din acestea maltoză, izomaltoză și D-glucoză. Din amilopectină cu 4% resturi terminale s-au obținut 73% maltoză, 19% D-glucoză și 8% izomaltoză, cît și malto-tetraozo- C_3 -fosfat (F. W. Parrish și W. J. Whelan, 1961).

Cercetări mai noi par a indica că mecanismul de acțiune al α -amilazelor depinde de originea lor. Spre deosebire de α -amilazele de origine animală care acționează conform mecanismului arătat mai sus, cele de origine vegetală, cum sînt cele din malt și din *Bacillus subtilis* sînt capabile să scindeze și legăturile 1,4- α -glicozidice din vecinătatea capătului reducător al catenei, cu formare de D-glucoză (R. Bird și R. H. Hopkins, 1954).

Din *Aspergillus oryzae* a fost obținută α -amilază în stare cristalină (R. V. Feniksova și G. A. Molodova, 1961).

Degradarea amilozei și a amilopectinei de către α -amilaze este ilustrată în figura 6.

Legăturile 1,6- α -glicozidice ($\square$ -o în figura 6) pot fi de asemenea scindate, dar sub acțiunea specifică a unor enzime de deramificare („debranching enzymes”), cum este enzima R (S. Peat și colab., 1951, 1954).

β -Amilazele scindează de asemenea legăturile 1,4- α -glicozidice, dar spre deosebire de α -amilaze ele acționează asupra penultimei legături de la capătul nereducător al catenei, scindînd una după alta moleculele de maltoză (I. A. Thoma și D. E. Koshland, 1960). Sub acțiunea β -amilazei izolate din *Aspergillus oryzae* (Taka-amilaza) se obține α -maltoză, în schimb sub acțiunea β -amilazei din malt se formează β -maltoza, deoarece această enzimă produce o anomerizare (v. p. 24) (R. Kuhn, 1924/25).

Amiloza este hidrolizată astfel mai mult sau mai puțin complet în maltoză, care nu poate fi scindată mai departe de β -amilaze. S-a constatat că anumite amiloze necesită pentru a fi complet hidrolizate în maltoză intervenția a încă unei enzime, numită enzima Z, care scindează legături 1,3- β -glicozidice, ceea ce confirmă cele amintite mai sus (v. p. 149) asupra existenței unor legături anormale în unele amiloze.

În urma acțiunii β -amilazelor asupra amilopectinei se formează aproximativ 60% maltoză, restul de 40% fiind dextrine care nu pot fi degradate mai departe de β -amilaze. Aceste dextrine sînt numite dextrine limită. Ele dau cu iodul o colorație roșie. Dextrinele limită apar din cauză că β -amilazele nu acționează asupra amilopectinei în locurile unde se găsesc ramificații. Degradarea amilozei și a amilopectinei de către β -amilaze este redată în figura 7.

Maltoza care apare în urma hidrolizei amilozei și a amilopectinei sub acțiunea amilazelor este scindată în 2 molecule de D-glucoză de către o altă enzimă, maltaza.

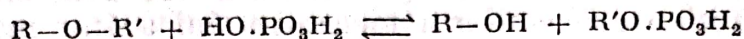
Din drojdie a fost izolată enzima numită izoamilază care hidrolizează numai legăturile α -1,6-glicozidice marginale ale amilopectinei (Z. H. Gunja și colab., 1961).

Se cunosc însă și amilaze care hidrolizează amiloza și amilopectina cu formare de 90% D-glucoză. Astfel de amilaze au fost izolate din *Aspergillus niger* (R. W. Kerr și colab., 1951) și din *Rhizopus delemar* (L. L. Phillips și M. L. Caldwell, 1951).

Din uridindifosfo-D-glucoză a fost obținut prin sinteză enzimatică amidon alături de oligoglucide (L. F. Leloir și colab., 1961).

Prin fosforoliza amidonului se înțelege degradarea lui sub acțiunea enzimelor numite fosforilaze. Fosforoliza constă în general în scindarea

legăturilor R-O-R' prin intervenția acidului fosforic, care ține locul apei în hidroliză



Se formează astfel ca ultim produs al fosforolizei amidonului esterul α -D-glucozo-1-fosforic (esterul Cori, p. 45) (W. Z. Hassid și colab., 1944).

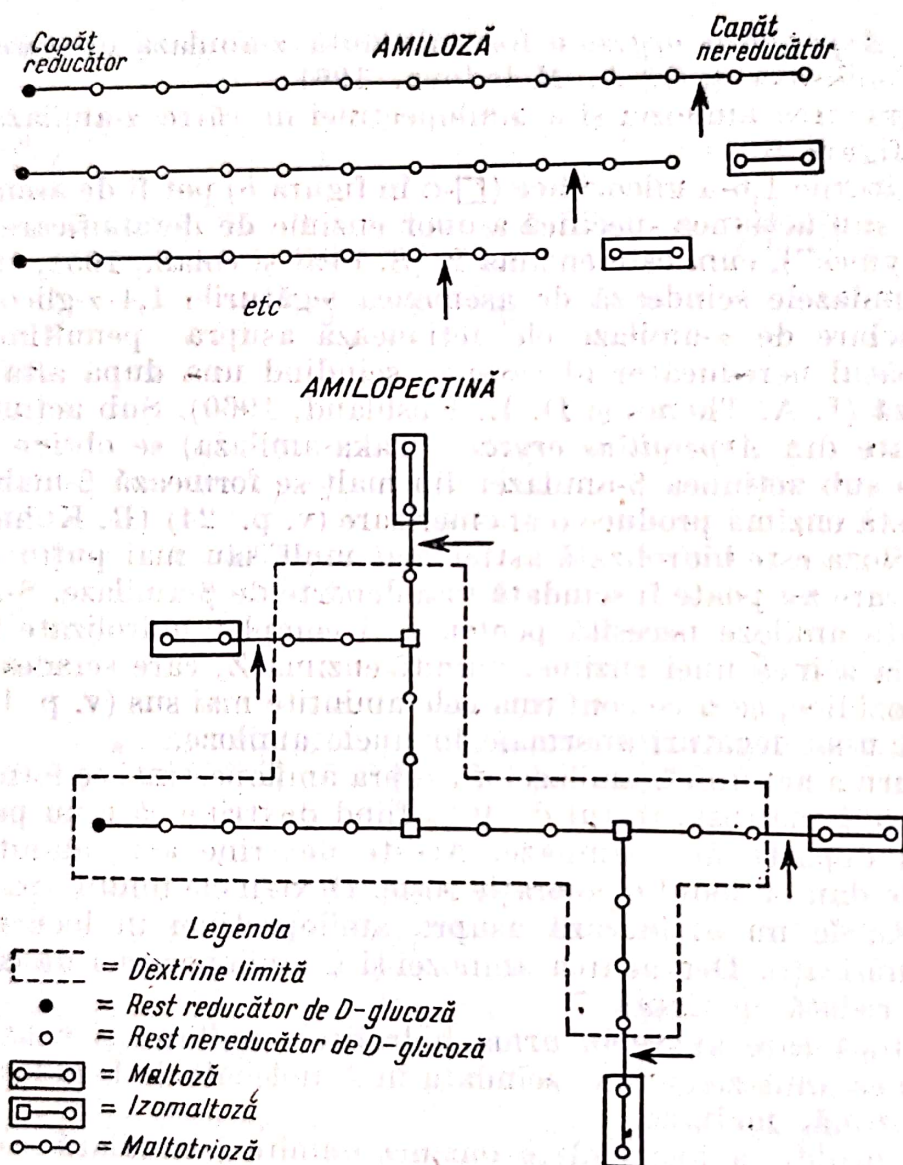


Fig. 7. — Reprezentarea schematică a degradării amilozei și amilopectinei de către β -amilază.

Fosforilazele au fost izolate pentru prima dată din organe animale (C. F. Cori și colab., 1937) și mai târziu din drojdie (W. Kiessling, 1939) și din plante superioare (C. S. Hanes, 1940).

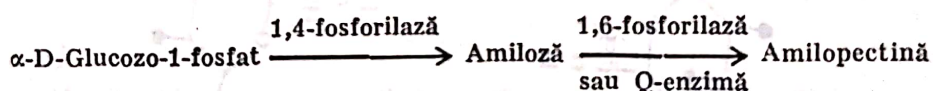
După cum acționează asupra legăturilor 1,4- sau 1,6- α -glicozidice, se disting 1,4- și 1,6-fosforilaze. Analog mecanismului de acțiune al β -amilazelor, 1,4-fosforilazele scindează legăturile 1,4- α -glicozidice ale amilozei, începînd din capătul nereducător al catenei. În prezența unui exces de

acid fosforic echilibrul reprezentat prin ecuația de mai sus este deplasat spre dreapta, astfel încât amiloza este practic complet scindată în ester α -D-glucozo-1-fosforic.

În cazul amilopectinei se formează sub acțiunea 1,4-fosforilazelor în afară de ester α -D-glucozo-1-fosforic și dextrine limită, din cauză că legăturile 1,6- α -glicozidice nu sînt scindate (K. H. Meyer și P. Bernfeld, 1942). Desfacerea legăturilor 1,6- α -glicozidice necesită intervenția altor enzime cum este 1,6-fosforilaza (P. Bernfeld și A. Meutémédian, 1948) sau Q-enzima izolată din cartofi (W. N. Haworth și colab., 1944), care a putut fi obținută în stare cristalină (G. A. Gilbert și A. D. Patrick, 1950). Q-Enzima este capabilă să scindeze legăturile 1,6- α -glicozidice și în absență de acid fosforic respectiv a ionilor de fosfat.

În absența acidului fosforic echilibrul reacției de fosforiliză se deplasează spre stînga, adică în sensul sintezei amilozei și a amilopectinei. Din ester α -D-glucozo-1-fosforic și un fosfat anorganic, în prezență de 1,4-fosforilaze impure, s-a obținut *in vitro* amiloză (W. Kiessling, 1939; C. F. Cori și G. T. Cori, 1943). Pentru ca această sinteză *in vitro* a amilozei să reușească este necesară prezența inițială a unor cantități de amiloză, care servesc ca un fel de simbre în jurul căruia se realizează sinteza (C. H. Hanes, 1940; D. E. Grun și P. K. Stumpf, 1942). Amiloza obținută prin sinteză se aseamănă în comportare (reacția cu iodul, hidroliza, röntgenograme) cu amilozele naturale.

Sinteza amilopectinei necesită intervenția simultană a 1,4-fosforilazelor și a enzimei Q. Aceasta din urmă completează probabil acțiunea 1,4-fosforilazelor, cuplînd între ele catene de natură amilozică prin legături 1,6. Q-enzima joacă astfel rolul unei transglucozidaze. *In vitro* s-a realizat sinteza amilopectinei din ester α -D-glucozo-1-fosforic în prezență de 1,4- și 1,6-fosforilaze izolate din drojdie (P. Bernfeld și A. Meutémédian, 1948). Schematic sinteza se poate reprezenta precum urmează



Ca și în cazul amilozei, sinteza enzimatică *in vitro* a amilopectinei necesită prezența inițială a unor cantități mici de amilopectină. În jurul acesteia sinteza se realizează cu atît mai ușor cu cît conține mai multe grupări terminale (G. T. Cori și colab., 1945).

Experiențe cu D-glucoză- $^{14}\text{C}_{(1)}$ și acetat $^{14}\text{C}_{(2)}$ la boabe de grîu au confirmat că amilopectina se formează din amiloză (W. B. Mc Connell și colab., 1958).

A fost studiată de asemenea sinteza și degradarea amidonului în picături de coacervate (A. I. Oparin și colab., 1962).

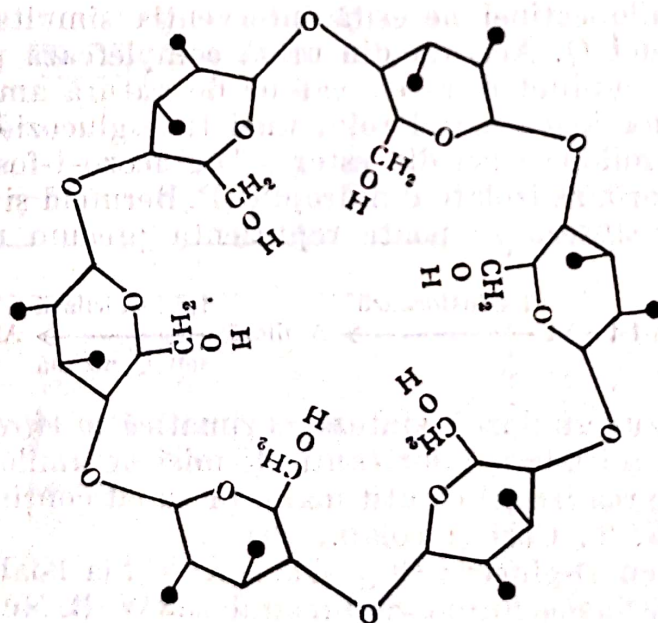
Prin *transglucozilare* se înțelege scindarea unei oligoglucide superioare sau a unei poliglucide, în prezența unor enzime numite transglucozidaze, în resturi de monoglucide sau în catene mai scurte, și grefarea acestor produși de degradare în alte locuri ale catenei sau regrouparea lor în altă formă. Acțiunea transglucozidazelor nu necesită prezența ionilor de fosfat. În sinteza amilopectinei Q-enzima joacă rolul de transglucozilază.

Din cartofi a fost izolată o transglucozilază care detașează D-glucosa de la un donör și o fixează prin legături 1,4- α -glicozidice de un accep-tor care poate fi D-glucosa, manoză, xiloza etc. (S. Peat și colab., 1956).

În granulele de amidon a fost găsită o enzimă care catalizează incor-porarea D-glucosei din uridin-difosfo-glucoză în dioligo- și poliglucide de tipul maltozei (L. F. Leloir și colab., 1960/61).

Activității unor transglucozilaze se datorește și formarea unor dex-trine ciclice, cunoscute sub numele de *dextrinele lui Schardinger*. Sub ac-țiunea bacteriei *Bacillus macerans* asupra amidonului, F. Schardinger (1903) a obținut doi glucani nereducători, pe care i-a numit α - și β -dex-trina. Aceste dextrine dau derivați metilați foarte bine cristalizați, care trec prin hidroliză în 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoză cu randament de 95%. Mai târziu a fost separat încă un glucan nereducător, γ -dextrina (K. Freu-denbergh, 1935).

Cu periodat cele trei dextrine nu dau acid formic, de unde s-a dedus că ele au o structură ciclică. Cercetări röntgenografice au arătat că α -dex-trinele sînt ciclo-hexa-glucani formați din 6 resturi de D-glucoză, β -dex-trinele ciclo-hepta-glucani din 7 resturi de D-glucoză și γ -dextrinele ciclo-octa-glucani din 8 resturi de D-glucoză (D. French și R. E. Rundle, 1942; W. Borchert, 1948). α -Dextrina Schardinger poate fi reprezentată precum urmează



α -Dextrină Schardinger.

Lumenul din interiorul ciclo-dextrinelor are un diametru de 6,8-10 Å. Aceasta explică formarea unor produși de incluziune cu molecule organice indiferente, cu greutate moleculară mică, care pătrund și se fixează în lumen. α -Dextrinele avînd un lumen mai mic decît β - și γ -dextrinele nu formează produși de incluziune decît cu molecule mici. Brombenzenul de exemplu formează produși de incluziune numai cu β - și γ -dextrinele.

Dextrinele Schardinger dau produși de incluziune și cu iodul. Cei ai α -dextrinelor sînt de culoare albastră-neagră și se obțin sub formă de cristale cu luciu de cupru, cei ai β -dextrinelor sînt de culoare violet-brună și ai γ -dextrinelor de culoare galbenă. Produși de incluziune cu iodul conțin mai mulți atomi de iod, așezați în cazul α -dextrinelor la o distanță de 3,06 Å (F. Cramer, 1952). Formarea produșilor de incluziune cu iodul a dus la concepția asupra structurii în spirală a amidonului, arătată mai sus.

Ciclo-dextrinele sînt dextrogire. Rotatia specifică crește în ordinea α , β , γ -dextrine, avînd pentru o soluție 1% în apă următoarele valori: $[\alpha]_D^{20}$ α -dextrine +150,5°, β -dextrine +162,5° și γ -dextrine +177,4°. Pentru a explica această diferență se admite o configurație diferită și anume forma scaun tipică pentru α -dextrine și mai puțin tipică pentru β - și γ -dextrine.

Înrudite cu dextrinele lui Schardinger, dar mai puțin bine studiate sînt dextrinele cristalizate obținute de H. Pringsheim și colab. (1930) prin dizolvarea dextrinelor Schardinger în formamidă și precipitare cu alcool. Aceste dextrine, numite poliamiloze se transformă prin încălzire în soluție apoasă în alte dextrine, de asemenea cristalizate. Poliamilozele sînt ca și dextrinele Schardinger dextrogire, $[\alpha]_D = 132^\circ$ pînă la +175°.

Din cele arătate rezultă că cercetările asupra degradării enzimatice a amidonului au contribuit în largă măsură la elucidarea structurii amilozei și a amilopectinei. Alte considerații asupra enzimelor care intervin în degradarea și sinteza amidonului se găsesc în capitolul tratînd despre enzime.

Răspîndire în regnul vegetal. După cum s-a mai amintit, amidonul se găsește răspîndit în toate organele plantelor superioare, mai bogate fiind semințele și tuberculele. În tabela 8 este dat conținutul în amidon al cîtorva semințe și tubercule.

Tabela 8

Conținutul în amidon al unor semințe și tubercule, %, în materialul proaspăt

Produsul vegetal	%	Produsul vegetal	%
Cartofi	13—25	Orz	62—64
Fasole	42—43	Ovăz	49—63
Griș	63—67	Porumb	60—66
Lintă	50—68	<i>Sagittaria sagittifolia</i> (tubercule)	25—30
<i>Manihot utilisima</i> (tubercule)	25—27	Secară	55—62
Orez	70—80		

Alte date asupra conținutului în amidon al plantelor superioare sînt cuprinse în capitolul asupra compoziției chimice a principalelor plante de cultură (vol. III).

Poliglucide de tipul amidonului au fost găsite și în algele *Nitella translucens* (D. M. V. Anderson și V. J. King, 1961).

Rol fiziologic. Amidonul este cea mai importantă dintre poliglucidele de rezervă, pe care plantele o depozitează atunci când procesul de fotosinteză este intens. După necesitate amidonul de rezervă este mobilizat prin degradare enzimatică și transportat sub formă de produși de degradare mai mult sau mai puțin avansați spre diferite organe, unde acești produși servesc la sinteza celulozei și a multor altor substanțe organice, cât și ca substanțe energetice.

Utilizări practice. Amidonul găsește largi aplicații practice. Ca materii prime pentru obținerea pe scară industrială a amidonului servesc cartofii, porumbul, grâul, orezul și în țările tropicale rădăcinile de manioka sau măduva palmierului Sago.

Amidonul se extrage din materialul vegetal cu apă, sub formă de „lapte de amidon”. Separarea de alte componente celulare cu greutate specifică mai mare se face prin levigație. Purificarea amidonului brut se realizează prin sedimentare sau centrifugare, urmată de spălări repetate, de obicei cu adaosuri de H_2SO_4 , SO_2 sau $NaOH$, care grăbesc sedimentarea.

Amidonul este utilizat ca material de scrobit în industria textilă și a hîrtiei, la fabricarea cleiurilor, în industria săpunurilor, în farmacie etc.

De mare importanță economică este folosirea amidonului din cereale și cartofi în industriile fermentative, în care se obțin prin procese fermentative după prealabila hidroliză enzimatică a amidonului, alcool etilic și băuturi alcoolice, butanol, acetonă, acid lactic etc.

Mai nou se folosește triacetil-amiloza la fabricarea de filme și fibre flexibile și extensibile.

Amidonul este de covârșitoare importanță pentru alimentația omului și a animalelor. El este componentul principal al făinurilor, pâinii, pastelor făinoase și al altor preparate alimentare.

Glicogenul. Glicogenul este un glucan important în primul rînd pentru organisme animale, unde joacă rolul unei poliglucide de rezervă. A fost descoperit de Cl. Bernard (1855, 1857) în ficatul omului și al animalelor. Mai tîrziu glicogenul a fost găsit și în regnul vegetal, în alge, ciuperci, drojdii (D. H. Northcote, 1952/53), bacterii și în unele plante superioare, ca de exemplu în porumbul zaharat, var. *Golden Bantam* (C. W. Culpepper și C. A. Magoon, 1924; M. W. Parker, 1935; D. L. Morris și C. T. Morris, 1939, 1944; I. B. Summer, 1944; W. Dvovich, 1949). Se pare că în plantele superioare s-ar găsi glucani care ocupă o poziție intermediară între amilopectină și glicogen (W. Z. Hassid și R. M. McCredy, 1941). Există indicații că în plante, de exemplu în boabele de cereale, glicogenul poate fi transformat în amidon sub acțiunea unei enzime încă neidentificate (E. Erlander, 1958).

Glicogenul se prezintă ca o pulbere albă, care conține după uscare la aer 10% apă. În apă glicogenul se solvă mai ușor decît amidonul (15—21% la 20°C), formînd o soluție coloidă, opalescentă. Din soluția apoasă se separă prin ultracentrifugare sau prin electrodiализă 70—80% din glicogen (H. S. Loring și J. G. Pierce, 1943). Soluțiile apoase sînt dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +197^\circ$.

Proprietățile și constituția glicogenului se aseamănă cu cele ale amilopectinei. Majoritatea preparatelor de glicogen conțin cantități

mici de fosfor, care se îndepărtează însă aproape complet prin purificare. După A. R. Ling și colab. (1925) glicogenul din drojdie s-ar găsi sub două forme: prima formă care se extrage ușor cu apă, constituind un component al protoplasmei și a doua formă incrustată în pereții celulari, mai greu de extras, conținând fosfor sub formă de ester al acidului fosforic.

Cu iodul, glicogenul dă o colorație roșie sau roșie-brună, mai rar violetă, care este în comparație cu cea pe care o dă amidonul ceva mai rezistentă la încălzire (K. H. Meyer, 1943).

După originea sa se obțin pentru glicogen greutăți moleculare foarte diferite, variind între câteva sute de mii până la 10 000 000 (K. H. Meyer și colaboratori, 1943; D. I. Bell, 1948), ceea ce corespunde la un grad de polimerizare de 2 000—60 000.

Glicogenul formează derivați, ca esteri și eteri, analog amidonului.

Prođuși de hidroliză chimică și enzimatică se aseamănă cu cei ai amilopectinei. Asupra glicogenului acționează aceleași enzime ca și asupra amilopectinei, produșii de degradare fiind dextrine limită, malto-trioza, maltoza și izomaltoza, ceea ce dovedește existența legăturilor 1,4, și 1,6- α -glicozidice (M. L. Wolfrom și colab., 1949, 1951). Hidroliza totală a glicogenului duce la D-glucoză.

Prođuși de hidroliză ai glicogenului metilat sînt 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucosa și 2,3-di-O-metil-D-glucosa, ceea ce confirmă existența ramificațiilor legate 1,6- α -glicozidic (W. N. Haworth și colab., 1932, 1937, 1939). Din cantitatea de acid formic obținută prin oxidarea periodică a glicogenului (T. G. Halsall, 1947), s-a stabilit numărul de resturi de D-glucoză la care corespunde un rest terminal. S-au găsit două tipuri de glicogen, cu 1 rest terminal la 12 și la 18 resturi de D-glucoză.

Din toate aceste date se deduce că glicogenul are o structură asemănătoare cu a amilopectinei, de care se deosebește totuși prin greutatea moleculară mai mare și ramificațiile mai numeroase (grad de ramificație superior). În centrul moleculei ramificațiile sînt separate între ele numai prin 3—5 resturi de D-glucoză. Ramificațiile periferice sînt alcătuite probabil din 7—9 resturi de D-glucoză. Molecula glicogenului se reprezintă schematic cel mai bine asemănător formei dicotonice a amilopectinei redată în figura 5c.

Sub acțiunea alcaliilor se formează o serie de produși de degradare printre care s-a găsit acidul izozaharinic (v. p. 36) (M. S. Stetten și H. M. Katzen, 1961).

Glicogenul se extrage din organele vegetale cu apă fierbinte sau cu o soluție diluată, fierbinte, de NaOH. Din soluția purificată prin dializă sau electrodializă, glicogenul se precipită cu alcool.

Glucani insolubili din drojdie. Aceștia sînt poliglucide insolubile în apă fierbinte, componente ale membranei celulare. Prin hidroliza glucanului metilat se obține 2,4,6-tri-O-metil-D-glucoză, de unde se deduce existența legăturilor 1,3 probabil β -glicozidice între resturile de D-glucopiranoză (W. Z. Hassid și colab., 1941; W. C. Barry și colab., 1942). Rezultatele degradării cu acid periodic indică un rest terminal la 28 resturi de D-glucoză (W. C. Barry și T. Dillon, 1943).

Din drojdie au mai fost izolați glucani în care resturile de D-glucoză sînt unite prin legături β -1,3 și β -1,6 (E. L. Rosenfeld și M. E. Preobrajenskaia, 1962).

Alți glucani mai puțin bine studiați sînt:

Trehalum, care se găsește alături de trehaloză în coconii de pe *Echinops persicus* (v. la trehaloză, p. 94), este un glucan greu solubil în apă, puternic dextrogir, $[\alpha]_D^{20} = +179^\circ$ (C. Schreiber și V. Mittelmeier, 1893). Prin încălzire trece într-o altă formă numită trehalină.

Pahimana, α și β , se găsește alături de alte poliglucide în ciuperca *Pachyma Hoelen Rumphius* (K. Takeda, 1935). β -Pahimana care este mai bine studiată, prezintă proprietăți intermediare între cele ale amidonului și ale celulozei.

Din *Evernia prunastri* a fost izolat un α -poliglucan numit evernină în care resturile de D-glucoză sînt unite prin legături 1,3 și 1,4, probabil în raport de 4:1 (V. M. Micovic și D. V. Stefanovic, 1962).

Au mai fost găsiți glucani deosebiți de cei descriși mai sus, dar prea puțin studiați, în tărițele de grîu (A. G. Normann, 1937) și în rădăcinile de orz. Cel din orz este format din resturi de D-glucoză unite probabil prin legături 1,6- α -glicozidice (W. Z. Hassid, 1939). Un glucan cu legături 1,6- β -glicozidice a fost izolat din alge și numit pustulină.

Din *Caulerpa filiformis* a fost izolat un glucan de tip amilopectinic cu legături α -1,4 și ramificații la C₆, catena principală fiind formată din 24 de unități (I. M. Mackie și E. Percival, 1960).

Din culturi de *Pullularia pullulans* crescute în mediu conținînd glucoză sau zaharoză, a fost izolat un glucan, numit pululan, format din resturi de α -D-glucopiranoză unite prin legături 1-4 și 1-6. Pululanul este însoțit de un alt glucan cu structură apropiată numită restpululan (K. Wallenfels și colab., 1961; H. O. Bouveng și colab., 1962).

Dextrani. Prin dextrani se înțeleg glucani dextrogiri, cu legături α -glicozidice, care apar în mediile de cultură, conținînd zaharoză, ale unor bacterii și ciuperci. Principalele bacterii care sintetizează dextrani sînt: *Leuconostoc mesenteroides* și *dextranicus*, *Betabacterium vermiciforme*, *Bact. gummosus*, *Bact. panis viscosus*, *Micrococcus viscosus* și *gelatinogenus*. Izolarea dextranilor se face cel mai bine din mediile de cultură ale primelor trei microorganisme (M. Stacey și colab., 1938/39; E. I. Hehre, 1942; W. N. Haworth, 1949).

Prin hidroliza derivatului metilat al dextranului din mediile de cultură de *Leuconostoc mesenteroides* se obține un amestec de 2,3-di-O-metil-, 2,3,4-tri-O-metil- și 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză în raportul 1:3:1 (Mc Donald, 1935; H. Levi și colab., 1942). Din aceste rezultate, cît și din cele obținute la oxidarea cu acid periodic (A. Jeanes și C. A. Wilham, 1950) și din valoarea rotației specifice $[\alpha]_D^{20} = +200^\circ$, se deduce existența unor molecule superior ramificate, cu legături 1,4- și 1,6- α -glicozidice. Ceilalți dextrani par să aibă structuri mai mult sau mai puțin asemănătoare.

Prin hidroliza unui dextran izolat dintr-o tulpină de *Leuconostoc mesenteroides* s-au obținut D-glucoză, izomaltoză, nigeroză și 3-[α -izomalto-

zilor]-D-glucoză, ceea ce dovedește că în molecula dextranului există legături α -1,3 și α -1,6 (I. J. Goldstein și W. J. Whelan, 1962).

Un dextran cu molecule formate numai din 9—10 resturi de D-glucoză a fost izolat din mediile de cultură ale unor bacterii crescute pe manită (W. Z. Hassid și W. L. Chandler, 1937).

Din mediile de cultură a ciupercii *Penicillium luteum* Zukal, a fost izolat un glucan cu legături 1,6- β -glicozidice, numit luteoza. Luteoza apare în mediile de cultură sub formă de ester cu acidul malonic, numit acid luteinic (J. H. Birkinshaw și H. Raistrick, 1933; C. G. Anderson și colab., 1939; P. E. Lloyd și colab., 1956).

Un alt glucan multiramificat a fost găsit în mediile de cultură a unor tulpini neidentificate de *Fungi imperfecti*. Catena principală liniară alcătuită din 90 de resturi de D-glucopiranoză unite prin legături β -1, 3, poartă la tot al treilea rest glucopiranozic în poziția 6 catene laterale formate din 30 de resturi de β -D-glucopiranoză (J. Johnson și colab., 1963).

Glucani din algele marine. În algele marine se găsesc glucani ca substanțe de rezervă. Mulți din acești glucani se aseamănă după structură și proprietăți cu amidonul. Analogia cea mai apropiată se întâlnește la alga unicelulară *Dunaliella bioculata*, care conține un glucan similar amidonului, format din 13% amiloză și 87% amilopectină, care conține ramificații constituite din 15—16 resturi de D-glucoză cu legături 1,4- α -glicozidice (D. I. Manners și colab., 1956/57).

În alga marină *Dilsea edulis* se găsește un glucan numit amidon de Florida, care ocupă o poziție intermediară între amidon și glicogen (V. C. Barry și colab., 1954; E. L. Hirst și colab., 1956). Amidonul de Florida a fost semnalat și în alte alge marine roșii cum sînt *Constantinea subulifera* și *Rhodymenia pertusa* (B. J. D. Meeuse și colab., 1960) și chiar în alge din apele dulci, ca de exemplu în *Lemanea nodosa* (H. Colin și I. Augier, 1933).

Cercetări mai recente au arătat că amidonul de Florida are o structură asemănătoare amilopectinei și o greutate moleculară medie de 7×10^8 (C. T. Greenwood și J. Thomson, 1961).

Glucani sintetici. Polimeri ai D-glucosei, formați din resturi de D-glucoză unite prin legături α - sau β -glicozidice s-au obținut prin diferite metode de sinteză. Mulți din acești glucani sintetici se aseamănă cu glucanii naturali (E. Pacsu, 1950; P. W. Kent, 1953; C. R. Recketts, 1954; W. J. Whelan, 1955; P. S. O'Colla, 1956).

S-a găsit că în glucani sintetici obținuți prin polimerizarea D-glucosei, resturile de D-glucoză sînt unite în primul rînd prin legături 1,6 și 1,4 și mai puțin prin legături 1,2 (G. G. S. Dutton și A. M. Unrau, 1962).

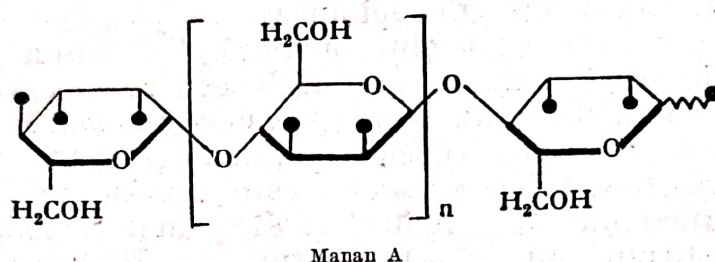
POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-MANOZĂ. MANANI

Mananii sînt poliglucide omogene, mult răspîndite în regnul vegetal, care dau prin hidroliză totală numai sau aproape numai D-manoză. În cantitate mai mare se găsesc manani în cojile dure ale unor semințe, în tuberculele unor orhidee, în lemnul coniferelor, în drojdie etc.

Mananii din nuca de fildes (*Phytelephas macrocarpa*) sînt cei mai bine studiați manani. Au fost izolați din nuca de fildes pentru prima dată de R. Reiss (1889). Ei sînt constituiți din două componente: mananul A și mananul B.

Mananul A se prezintă ca o pulbere albă, higroscopică, solubilă în hidroxizi alcalini diluați (M. Lindtke, 1927). Aceste soluții sînt levogire $[\alpha]_D^{17} = -44,94^\circ$ (F. Klages și colab., 1934—1938). Prin hidroliza trimetilmananului A se obține 2, 3, 6-tri-O-metil-D-manoză și în cantitate mică 2, 3, 4, 6-tetra-O-metil-D-manoză (1,2—1,4%). Din aceste date se deduce existența legăturilor 1,4- β -glicozidice și un grad de polimerizare de 70—90. Din determinări viscozimetrice se calculează însă un grad de polimerizare mai înalt.

Structura mananului A se prezintă în consecință precum urmează



Mananul A a putut fi obținut în stare cristalină (A. P. Yundt, 1949, 1951).

Mananul B se deosebește de mananul A prin insolubilitatea lui în hidroxizi alcalini diluați. El se solvă însă în hidroxid de cupru amoniacal. Cu iodoclorura de zinc mananul B dă o colorație albastră-violetă (F. Klages, 1934). Prin hidroliza trimetil-mananului B se obțin alături de 2,3,6-tri-O-metil-D-manoză cantități mai mici de 2, 3, 4, 6-tetra-O-metil-D-manoză decît în cazul mananului A.

Mananul A este format din 10—13 resturi de D-manoză, iar mananul B din 39—40 astfel de resturi. Se pare că în acești manani se întîlnesc și molecule al căror capăt nereducător se termină cu un rest de D-galactoză (G. O. Aspinall și colab., 1953).

Din nuca de fildes mananul A se extrage cu NaOH diluat și mananul B cu hidroxid de cupru amoniacal.

Compoziție similară mananilor din nuca de fildes au mananii din cojile de *Strychnos nux vomica*, boabele de cafea, sîmburii de curmale etc.

Înrudite prin structura lor cu mananul A din nuca de fildes sînt:

Salep-mananul, care se izolează din mucilagiile din tuberculele orhideei *Tubera salep* (H. Pringsheim și colab., 1924). Salep-mananul este solubil în apă; din soluțiile apoase precipită prin adăugare de alcool. Soluția apoasă este optic inactivă. Solubilitatea în apă este atribuită existenței în molecula mananului a unor cantități mici de grupări acetyl (E. Husemann, 1940).

Prin hidroliză enzimatică salep-mananul este scindat cantitativ în D-manoză. Hidroliza acidă a derivatului trimetilat dă 84% 2,3,6-tri-O-metil-D-manoză și 1,7% 2, 3, 4, 6-tetra-O-metil-D-manoză, de unde se calculează un grad de polimerizare de 60—80 (F. Klages și R. Niemann, 1936).

Mananii din lemnul coniferelor. Au constituție analogă cu mananul A din nuca de fildes și se obțin din sulfite-celuloză prin extragere cu NaOH 8% (K. Hess și M. Lüdtke, 1928). Celuloza din lemnul de conifere conține 3–4% manani. Lemnul altor esențe este mult mai sărac sau chiar lipsit de manani. Rotația specifică a mananilor din lemnul de conifere este $[\alpha]_D^{20} = -44,6^\circ$.

Mananii din drojdie. Se deosebesc prin structura lor de mananii de mai sus. Ei constituie un component al gumelor din drojdie (E. Salkovski, 1894, 1910). În apă acești manani sînt solubili. Soluțiile apoase dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +89^\circ$, nu reduc soluția Fehling și nu se colorează cu iodul. Prin hidroliza trimetil-derivatului se obține un amestec format din 2,3,4,6-tetra-O-metil-, 3,4,6-tri-O-metil-, 2,4,6-tri-O-metil-, 2,3,4-tri-O-metil- și 3,4-di-O-metil-D-manoză. De aici se deduce existența unor legături 1,2, 1,3 și 1,6- α -glicozidice în raportul de 3:1:2 (W. N. Haworth și colab., 1937, 1940). Mai recent s-au obținut prin hidroliza parțială a mananilor din drojdie oligoglucide cu legături α -1,6 (St. Peat și colab., 1961). Molecula este formată probabil din 200–300 resturi de D-manoză și are o structură superior ramificată (W. N. Haworth și colab., 1941). Solubilitatea în apă pare a fi cauzată, ca și în cazul salep-mananului, de prezența unor grupări acetyl.

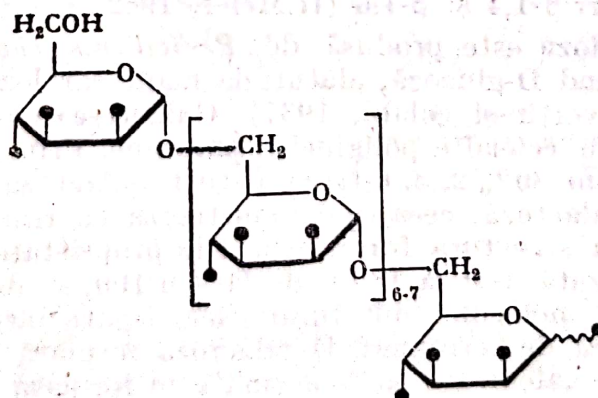
În celulele drojdiei mananii sînt probabil legați de proteide sau lipide.

Manani de tipul celor din drojdie sînt mult răspîndiți în ciupercile cu spori, dar lipsesc în mucegaiuri (R. Garzuly-Ianke, 1940).

În capsulele gelatinoase ale bacilului Krezmienievschi din sol a fost semnalat un manan format probabil din resturi de L-manoză (A. Kleczkovski și P. Vierzohovski, 1940).

Mano-caroloza este un manan cu structură deosebită de a celorlalți manani, care apare în mediile de cultură cu D-glucoză a ciupercii *Penicillium charlesii* (W. N. Haworth și colab., 1935). Mano-caroloza este solubilă în apă; soluțiile apoase sînt dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +66^\circ$.

Din rezultatele obținute la hidroliza derivatului trimetilat se deduce existența unor legături 1,6- α -glicozidice și un grad de polimerizare excepțional de mic, 8–9 resturi de D-manoză. Structura mano-carolozei este redată de următoarea formulă



Mano-caroloza

Determinările de greutate moleculară au confirmat gradul mic de polimerizare a mano-carolozei. Ea se situează ca și galacto-caroloza la granița dintre oligoglucide și poliglucide.

Drojdiiile *Hansenula holstii* sintetizează manani fosforilați din D-glucoză (R. F. Anderson și colab., 1960).

Poliglucide cu un conținut ridicat în D-manoză au mai fost găsite în ciuperci pigmentate de tipul drojdiei, spre deosebire de poliglucidele din ciupercile nepigmentate din această grupă, care prezintă un conținut ridicat în D-galactoză (N. P. Yelinov și G. A. Vitovskaia, 1963).

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-GALACTOZĂ. GALACTANI

Ca și mananii, galactanii sînt mult răspîndiți în regnul vegetal, ei se găsesc în lemn, semințe, tubercule și rădăcini. În părțile lemnoase ale plantelor însoțesc împreună cu alte poliglucide celuloza, iar în alte țesuturi materiile pectice, de care se separă greu.

Mulți dintre galactanii descriși în literatura mai veche și denumiți galactani α , β , γ etc. s-au dovedit a fi amestecuri de poliglucide diferite sau poliglucide neomogene.

Galactani ordinari. Au fost găsiți în cantitate mai mare și izolați în stare pură din semințele de *Lupinus albus* (E. Schulze și E. Steiger, 1887). Mai tîrziu au fost izolați galactani ordinari din numeroase alte plante (H. Buston, 1935; T. Dillon și P. O'Colla, 1940; S. Murakami, 1940; A. M. Unrau, 1960).

În apă galactanii sînt relativ ușor solubili. Contrar unor date din literatura mai veche, cercetările mai noi (E. L. Hirst, 1942) au dovedit că galactanii puri sînt slab levogiri $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$ pînă la -17° . Sub acțiunea acizilor galactanii sînt hidrolizați încet, cu formare exclusivă de D-galactoză. Prin hidroliza trimetil-galactanilor se obține 2,3,6-tri-O-metil-D-galactoză și cantități mici de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactoză, de unde se deduce că galactanii sînt formați din resturi de D-galactopiranoză legate 1,4- β -glicozidic (E. L. Hirst și colab., 1947).

În galactanii din *Fagus silvatica* resturile de D-galactopiranoză sînt unite prin legături β -1,4 și β -1,6 (H. Meier, 1962).

Galacto-caroloza este produsă de *Penicillium charlesii* în mediile de cultură conținînd D-glucoză, alături de mano-caroloza descrisă la manani (W. N. Haworth și colab., 1937). Galacto-caroloza se deosebește prin structura ei de celelalte poliglucide omogene. Prin hidroliza trimetil-derivatului se obține 80% 2,3,6-tri-O-metil-D-galactoză și 12% 2,3,5,6-tetra-O-metil-D-galactoză, ceea ce demonstrează că resturile de D-galactoză terminale au structură furanozică. Din proprietatea galacto-carolozei de a fi hidrolizată ușor la 100°C de HCl n/100, se deduce că și resturile din interiorul moleculei sînt furanozice, legate între ele 1,5-glicozidic. Din cantitatea de tetrametil-D-galactoză formată la hidroliza derivatului metilat se calculează că molecula este formată numai din 9—10 resturi de D-galactofuranoză.

Prin hidroliza parțială a galacto-carolozei s-a obținut un amestec de D-galactoză, galactobioză, galactotrioza, -tetraoză și -pentaoză (P. A. J. Gorin și J. E. F. Spencer, 1959). Galactobioza dă prin hidroliză D-galactoză, iar prin reducere cu NaBH_4 dă 5-D-galacto-furanozil-D-galactoză.

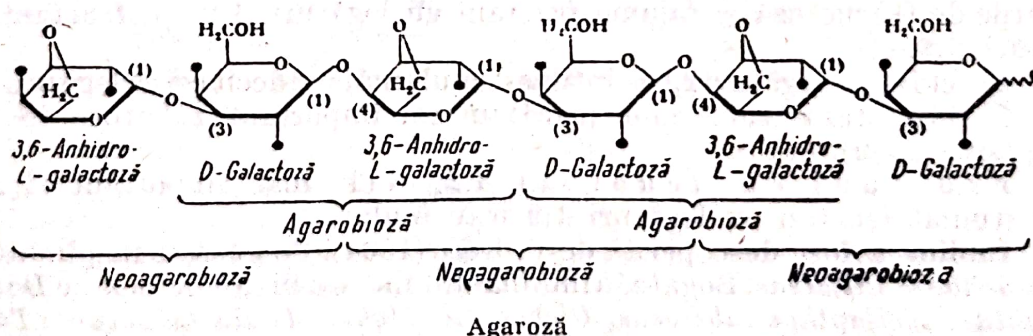
Galactanii apar și în mediile de cultură a unor bacterii, ca *Bact. atherestonei*, *Bact. sacchari*, *Rhizobium timospongiae* etc.

Agarul (agar-agar) este o poliglucidă din algele roșii marine, cum sînt *Gelidium amansii*. Încă mai de mult s-a constatat că agarul este constituit din resturi de D-galactoză, fiind numit δ -galactan (A. Payen, 1859; I. Porumbaru, 1880; R. W. Bauer, 1884). Mai tîrziu s-a stabilit că agarul conține cantități mici de acid sulfuric (1–1,2%), probabil sub formă de ester (C. Neuberg și H. Ohle, 1921; M. Lüdtkke, 1929).

Prin hidroliza agarului metilat se obține un amestec format din 2,4,6-tri-O-metil-D-galactoză și 2,4-di-O-metil-3,6-anhidro-L-galactoză (E. G. V. Percival și colab., 1937–1942; W. G. M. Jones și S. Peat, 1942). S-a crezut că apariția anhidro-L-galactozei ar fi o dovadă a existenței unui ester D-galactozido-6-sulfuric, care prin hidroliză s-ar transforma în anhidro-L-galactoză.

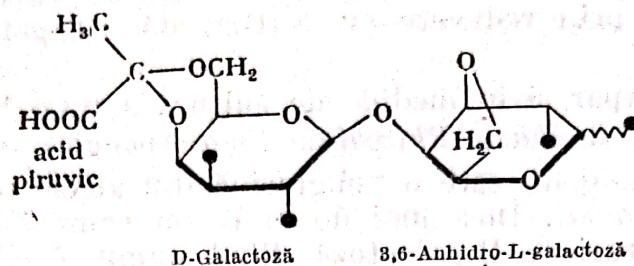
Cercetările mai noi (C. Araki și S. Hirase, 1954–1956, 1960) au arătat că prin hidroliza acidă, cît și prin metanoliza și mercaptoliza agarului se obține diglucida agarobioza (p. 105), iar prin hidroliză enzimatică se obțin neoagarobioza (p. 106) și neoagarotetraza (p. 118).

Din comportările fizico-chimice se deduce că agarul este format din două componente, agaroza și agaropectina, similare amilozei și amilopectinei din amidon. Componentul principal al agarului este agaroza, care corespunde formulei brute $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5(\text{OH})_4]_n$. În concordanță cu rezultatele obținute la hidroliza agarului metilat și cu celelalte comportări, este următoarea structură a agarozei



Agaropectina are o constituție mai complexă. Ea conține probabil acid sulfuric și resturi ale unui acid uronic, încadrîndu-se prin aceasta în grupa poliglucidelor neomogene. Structura mai exactă a agaropectinei nu este încă lămurită.

Se pare că la construcția agarului participă și acidul piruvic, întrucât printre produși metanolizei parțiale a fost găsit un derivat al agarobiozei cu acidul piruvic, de următoarea constituție (S. Hirase, 1957)



Datorită proprietății de a forma geluri consistente, agarul este utilizat ca mediu pentru cultura microorganismelor, cât și în industria farmaceutică și alimentară.

În alga *Gelidium amansii* se găsește o poliglucidă asemănătoare agarului, ai cărei produși de hidroliză conțin și acidul agaricic (v. cap. IV) (Ch. Araki, 1948).

Poliglucide înrudite cu agarul au fost găsite și în alga *Phyllofora nervosa* care crește în Marea Neagră (I. V. Kizeveter, 1954).

Alga roșie *Porphyra umbilicalis* conține poliglucide ai căror componenți principali sînt sulfații de galactani și amidonul de Florida (v. p. 163). Sulfații de galactani dau prin hidroliză D- și L-galactoză, 6-O-metil-D-galactoză, 3,6-anhidro-L-galactoză și H_2SO_4 (St. Peat și colab., 1961).

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE CETOHEXOZE

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE D-FRUCTOZĂ. FRUCTANI

Fructanii sînt poliglucide mult răspîndite în regnul vegetal în *Compositae*, *Liliaceae* și *Gramineae*. Ei se găsesc de asemenea în unele alge și apar în mediile de cultură ale unor bacterii.

Se disting două grupe de fructani după natura legăturilor dintre resturile de D-fructoză și anume fructani cu legături 1,2 și fructani cu legături 2,6.

Fructanii cu legături 2,6 se întîlnesc mult mai rar decît cei cu legături 1,2.

În biosinteza fructanilor joacă un rol important zaharoza (S. M. Strepkov, 1960).

Fructani cu legături 1,2. Cel mai important și mai bine studiat fructan cu legături 1,2 este inulina.

Inulina a fost descoperită de V. Rose (1804). Se găsește răspîndită în *Compositae* și *Liliaceae*. Bogate în inulină sînt îndeosebi tuberculele de *Dahlia variabilis*, *Helianthus tuberosus*, *Cichorium intybus*, *Inula helanum*, *Taraxacum officinale*, *Colchicum autumnale* și *Veratrum album*. Inulina se găsește însă și în tulpinile acestor plante și în general în organele suculente. În tubercule inulina se acumulează îndeosebi în lunile de toamnă, constituind o poliglucidă de rezervă, care ține locul amidonului din alte plante.

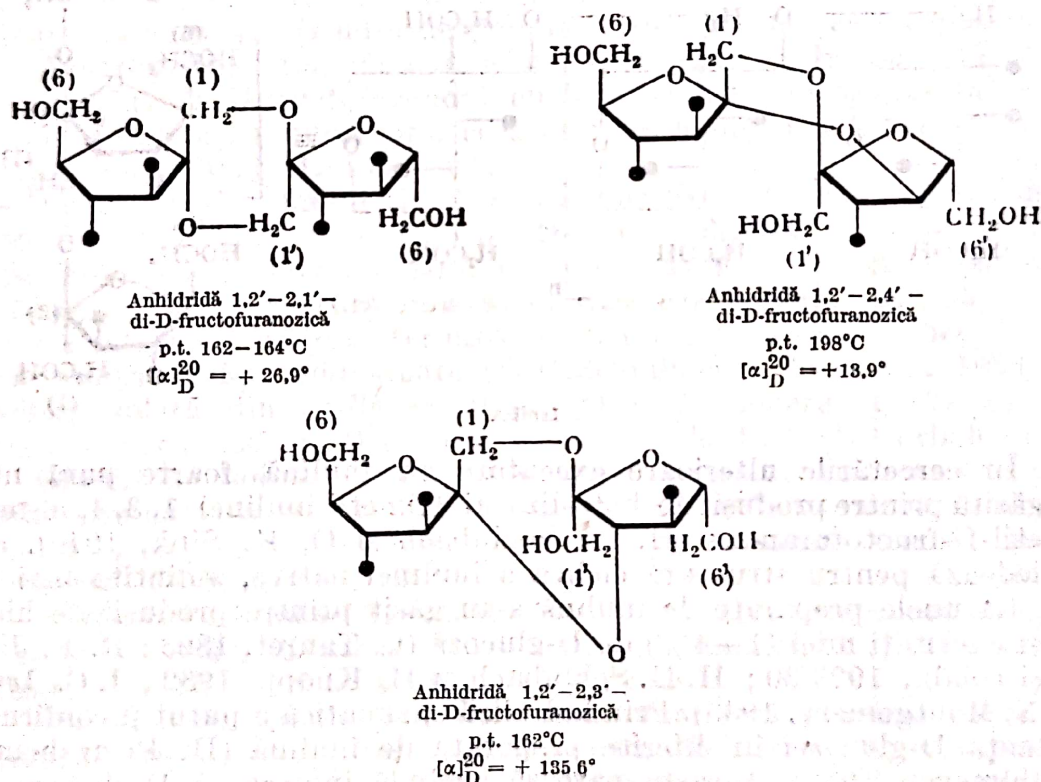
Inulina este greu solubilă în apă rece, ușor solubilă în apă caldă. Soluțiile apoase sînt levogire. Pentru preparate pure s-a găsit $[\alpha]_D^{20} = -40,2^\circ$

(E. Berner, 1933; O. Ohlmeyer și H. Pringsheim, 1933). La preparate mai impure rotația scade pînă la $[\alpha]_D^{20} = -31^\circ$.

Din soluțiile apoase precipită la adăugare de alcool inulina amorfă (α -inulina), iar prin sedimentarea înceată depune din apă inulina cristalină (β -inulina) (I. R. Katz și colab., 1931). Inulina nu se colorează cu iodul.

Soluțiile apoase ale inulinei nu reduc soluția Fehling. Aceasta a dus la presupunerea că molecula ar putea fi ciclică (H. H. Schlubach, 1935), ceea ce ar constitui un caz excepțional.

Inulina este foarte ușor hidrolizabilă. La rece se hidrolizează repede sub acțiunea acizilor slabi diluați (de exemplu acid acetic diluat); încet, hidroliza are loc chiar prin fierbere cu apă (W. N. Haworth și colab., 1928). În comparație cu hidroliza amidonului, cea a inulinei decurge de 1000 de ori mai repede. În majoritatea cazurilor se obține ca produs principal de hidroliză D-fructoză și în cantități mici trei di-fructozo-anhidride, greu hidrolizabile, dextrogire. Structura acestor anhidride este următoarea (W. N. Haworth și colab., 1932; F. F. Jackson și E. Mc Donald, 1931, 1940, 1945)

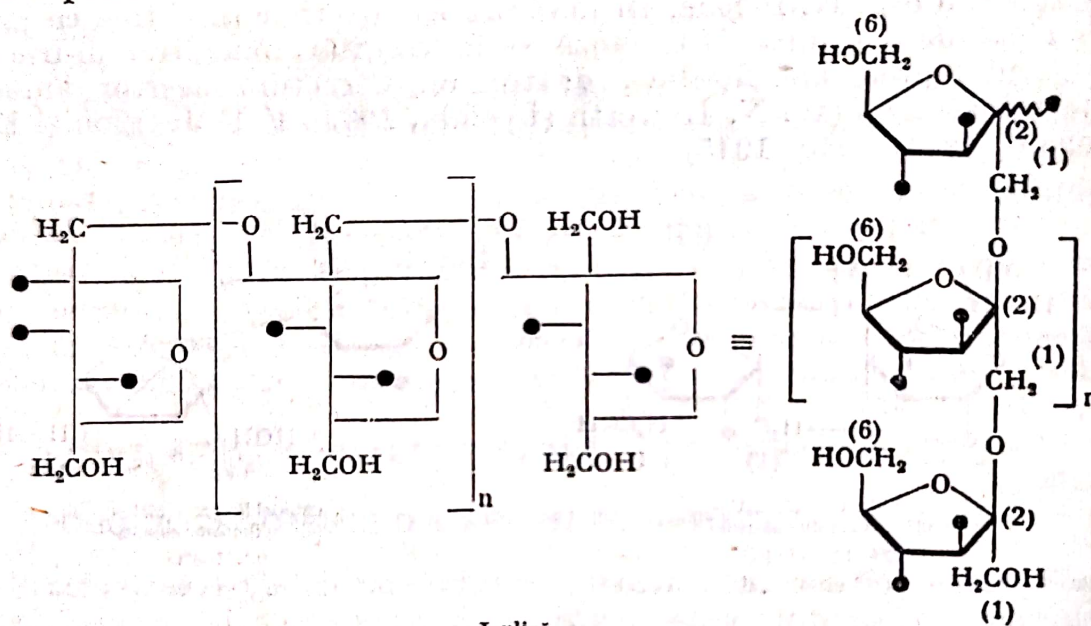


Se admite că aceste anhidride constituie produși de transformare ai inulinei care apar în decursul hidrolizei și nu ar fi prezente în inulina nativă.

Prin încălzirea inulinei cu alcool, glicol sau glicerol la 140°C se obțin produși de hidroliză din care se pot izola glicozizii corespunzători ai D-fructofuranozei (E. Bernauer, 1933).

Rezultatele obținute la hidroliza inulinei și comportarea optică a soluțiilor ei, au dus la concluzia că molecula este formată din resturi de β -D-fructofuranoză.

Neconcordante sînt rezultatele obținute la hidroliza trimetil-inulinei. Unii cercetători au găsit ca produși de hidroliză alături de 3, 4, 6-tri-O-metil-D-fructofuranoză și cantități mici de 1, 3, 4, 6-tetra-O-metil-D-fructofuranoză, de unde se deduce existența unei catene liniare, neramificate, formată din 30 de resturi de D-fructofuranoză legate 1,2-glicozidic (W. N. Haworth și colab., 1932; I. C. Irvine și T. N. Montgomery, 1933). Nu se știe cu precizie dacă legăturile 1,2 sînt α -sau β -glicozidice; mai probabilă este legătura 1,2- β -glicozidică. Molecula inulinei s-ar putea reprezenta în acest caz precum urmează



În cercetările ulterioare executate cu inulină foarte pură nu a fost găsită printre produșii de hidroliză ai trimetil-inulinei 1, 3, 4, 6-tetra-O-metil-D-fructofuranoza (H. H. Schlubach și O. K. Sink, 1940), ceea ce pledează pentru structura ciclică a inulinei native, amintită mai sus.

La unele preparate de inulină s-au găsit printre produșii de hidroliză și cantități mici (1—4%) de D-glucoză (C. Tanret, 1893; R. F. Jackson și colab., 1923/30; H. H. Schlubach și H. Knopp, 1932; I. C. Irvine și T. N. Montgomery, 1933). Prin hidroliză enzimatică a putut fi confirmată existența D-glucosei în diferite preparate de inulină (H. Pringsheim și P. Ohlmeyer, 1932). Aceasta pare să excludă ipoteza că D-glucosa s-ar forma din D-fructoză în decursul hidrolizei acide și pledează pentru existența glucosei în molecula inulinei native. Se admite că D-glucosa ar fi legată de capătul reducător al moleculei de inulină prin legături 1,2 analog celor existente în zaharoză, constituind un capăt nereducător al moleculei (E. L. Hirst și colab., 1950).

Cantități mici de D-glucoză au mai fost găsite în inulina din tuberculele de dalii (G. v. Aspinall și R. G. J. Telfer, 1953), în cea din rădă-

cinile de *Taraxacum kok-saghyz* (D. M. Mikhlin și B. O. Akhunbaeva, 1956) și în altele (K. Holzer și colab., 1956).

Ar fi necesar un studiu sistematic și exact al produșilor de hidroliză ai inulinelor din diferite plante, pentru a putea decide dacă D-glucoza este un constituent al tuturor inulinelor. În caz afirmativ, așa cum par să indice multe din rezultatele obținute mai recent, inulina va trebui încadrată în grupul gluco-fructanilor (p. 182).

Determinări de greutate moleculară executate cu inuline diferite au dat valori între 400 și 5000. Se pare că inulinele native sînt amestecuri de fructani de constituție identică sau îndeaproape înrudită, cu grad de polimerizare foarte diferit.

În numeroase organe vegetale au fost găsiți fructani cu legături 1,2 cu grad mic de polimerizare. Astfel de fructani sînt următorii:

Irisina, izolată pentru prima dată de O. Wallach (1886) și mai târziu de H. H. Schlubach și colaboratori (1933) din *Iris pseudacorus*, se prezintă sub formă de pulbere albă, insolubilă în apă rece. După H. H. Schlubach și H. Peitzner (1937) ar avea o structură ciclică, cu catene laterale. Nu este exclus ca resturile de D-fructofuranoză să fie legate nu numai prin legături 1,2 ci și 2,6. Gradul de polimerizare a irisinei este probabil mic.

Asparagosina din rădăcinile de sparanghel este formată numai din 8 resturi de D-fructofuranoză cu legături 1,2. Asparagosina nu manifestă proprietăți reducătoare, ceea ce pare a indica o structură ciclică (H. H. Schlubach și H. Boe, 1937).

Sinistrina din bulbii de *Urginea maritima*, formată de asemenea dintr-un număr mic de resturi de D-fructofuranoză cu legături 1,2 și avînd proprietăți nereducătoare, ar putea avea o structură ciclică, cu ramificații sau o structură liniară, în care caz trebuie admisă o anhidricare internă a restului terminal reducător, ceea ce ar duce la pierderea proprietăților reducătoare (H. H. Schlubach și W. Loop, 1936). Sinistrina, izolată din *Scilla maritima* (O. Schmiedeberg, 1879), dă prin hidroliză D-fructoză și D-glucoză în raport de 4:1 (B. Gorlich, 1960).

Gradul de polimerizare a asparagosinei și sinistrinei a fost stabilit prin determinări crioscopice care nu dau valori reale în cazul substanțelor coloide, astfel încît gradele de polimerizare arătate trebuie privite cu rezervă (K. H. Meyer, 1953).

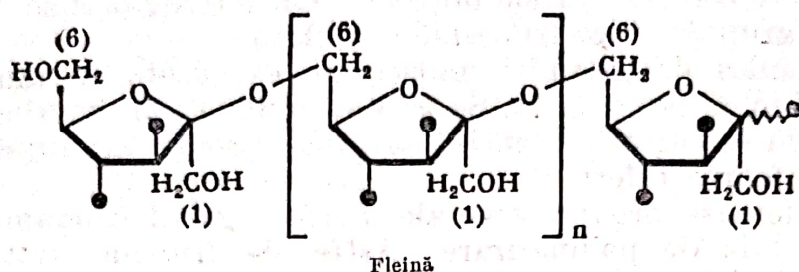
Fructani cu legături 1,2 au fost găsiți și în spicele necoapte de grâu, orz, secară și ovăz. Ei par a avea o structură ramificată și grad de polimerizare mic (H. H. Schlubach și colab., 1956).

Sinantrinele, izolate din *Helianthus tuberosus* (topinambur), sînt fructani inferiori care însoțesc inulina. Pentru sinantrina A, care poate fi considerată ca oligoglucidă, formată din 6 resturi de D-fructofuranoză, se admite o structură ciclică cu o ramificație (H. H. Schlubach și colab., 1952).

Oligoglucide formate din 3—4 resturi de D-fructofuranoză cu legături 1,2 (fructani inferiori) au fost separate din suc de napi porcești prin cromatografie pe coloană de celuloză (I. R. Rominski și colab., 1956).

Fructani cu legături 2,6 au fost găsiți îndeosebi în ierburi.

Fleina a fost izolată din *Phleum pratense* și din *Phalaris arundinacea* (A.G. Ekstrand și colab., 1887, 1889; H.H.Schlubach și O.Ketu Sinh, 1940). Este greu solubilă în apă și prezintă p.t. 215°C. Prin hidroliza fleinei metilate se obține numai 1,3,4-tri-O-metil-D-fructofuranoză, de unde rezultă următoarea structură probabilă



Catena fleinelor din ierburi pare a fi neramificată. Gradul de polimerizare crește cu dezvoltarea plantei, fiind cuprins între 15 și 55. În multe cazuri se găsesc pe lângă fleine și gluco-fructani, cu un rest de D-glucoză la unul din capetele catenei (p. 182) (H. H.Schlubach și colab., 1956).

Fructani asemănători cu fleina au fost izolați și din *Lolium perenne* (I.S.D.Bacon și colab., 1951; A.Palmer, 1951).

Dactilinele din *Dactylis glomerata* sînt amestecuri de fleine și gluco-fructani.

Fructani de tip fleinic se găsesc alături de fructani cu legături 1,2 și în spicele necoapte de grâu, orz, secară și ovăz. Fleinele din spicele necoapte de secară au fost numite secaline, cele din grâu piroline.

Tricitina este un fructan izolat din *Agropyrum repens*, cu legături 1,2 și 2,6 (C.Tanret, 1891; H.H.Schlubach și colab., 1937; P.C.Arni și E.G.V.Percival, 1951).

Fructani de tip încă neprecizat apar în perioada de coacere a boabelor de grâu în urma unei reacții de transfer a D-fructozei la resturi de zaharoză (B.O.Akhunbaeva și N.A.Iskhakova, 1961).

Se găsesc menționați în literatură încă alți fructani, izolați din diferite organe vegetale și purtînd nume diferite, ca platicodomină, veronicină etc.

Levani. Prin levani se înțeleg fructanii produși de bacterii în mediul nutritiv conținînd zaharoză sau rafinoză. S-a constatat producerea de levani la următoarele bacterii: *Bact. panis*, *ruminatus*, *laevani formans*, *lactis*, *megatherium*, *vulgatus*, *mesentericus*, *eucalypti*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus salivarius* și la diferite specii de *Pseudomonas*, *Phytomonas*, *Actomyces* și altele.

Levanii dau prin hidroliză acidă numai D-fructoză. Din trimetillevani se obține prin hidroliză 1,3,4-tri-O-metil-D-fructofuranoza, ceea ce dovedește că levanii au o structură identică cu aceea a fleinei arătată mai sus. Levanii sînt levogiri, de unde numele lor (H. Hibbert și colab., 1931; S.W.Challinor și colab., 1934).

Levanii au fost obținuți și prin sinteză enzimatică plecînd de la zaharoză sau rafinoză, deci de la oligoglucide care conțin resturi terminale de D-fructofuranoză (S.Hestrin și colab., 1943; E.J.Hehre, 1945). Sin-

teza enzimatică nu are loc dacă mediul conține D-fructoză liberă, de unde se deduce că ea este condiționată de energia care se eliberează în urma scindării restului de D-fructoză din oligoglucide și că este de fapt o trans-fructozilare (v. p. 88) (S. Avinero-Shapiro și S. Hestrin, 1945; M. Doudoroff și R. O'Neal, 1945).

Levanii produși de bacterii au importanță imunologică (E. J. Hehre, 1945). Polifruktanii având structură asemănătoare cu aceea a levanilor, dar încă insuficient precizată, sînt produși și de alte microorganisme.

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE ALDOPENTOZE

POLIGLUCIDE FORMATE DIN L-ARABINOZĂ. ARABANI

Arabani însoțesc ca și galactanii materiile pectice, de care se pot separa datorită solubilității lor în alcool 70%. Se mai găsesc arabani în amestecul de poliglucide (hemiceluloze) care însoțesc de cele mai multe ori celuloza. În stare pură arabanii se obțin cel mai bine din fructe, mere, cireșe, lămii (F. Ehrlich și R. Hensel, 1936).

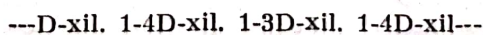
Sub acțiunea acizilor arabanii se hidrolizează ușor dînd L-arabinoză. Soluțiile apoase ale arabanelor sînt puternic levogire, $[\alpha]_D^{20} = -180^\circ$. Prin hidroliza metil-arabanilor se obține un amestec echimolecular de 2,3,5-tri-O-metil-, 2,3-di-O-metil- și 2-O-metil-L-arabinoză. Din aceste comportări se deduce să arabanii sînt formați din resturi de L-arabofuranoză legate 1,5- α -glicozidic, constituind catena principală ce poartă din loc în loc ramificații legate 2,1- α -glicozidic (E. L. Hirst și colab., 1938—1947).

Arabani de constituție analogă cu cei din fructele arătate mai sus se găsesc și în *Arachis hypogaea* și în semințele lupinului alb.

POLIGLUCIDE FORMATE DIN D-XILOZĂ. XILANI

S-a crezut multă vreme că xilanii, foarte răspîndiți în plantele superioare, ar fi poliglucide omogene formate numai din resturi de D-xiloză. Cercetări mai recente au dovedit însă că xilanii din plantele superioare sînt de constituție neomogenă. În consecință ei se găsesc tratați la poliglucidele neomogene (p. 177).

Numai în unele alge marine, cum sînt algele roșii *Rhodymenia palmata* a fost găsit un xilan (algal-xilan), care dă prin hidroliză numai D-xiloză. Resturile de D-xiloză sînt unite prin legături 1,3 și 1,4 (V. C. Barry și colab., 1950, 1954). Molecula este probabil ramificată, conform schemei



3

|

1

D-xil----

Algal-xilan (formulă probabilă)

Recent a fost izolat din algele marine verzi *Caulerpa filiformis* un xilan format aproape în întregime din resturi de D-xiloză cu legături 1,3- β -glicozidice. Molecula, probabil slab ramificată, este formată din circa 60 de resturi de D-xiloză.

Prin polimerizarea D-xilozei la 126° C în prezență de acid fosforos au fost obținuți xilani sintetici (G. G. S. Dutton și A. M. Unrau, 1962).

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE MONOGLUCIDE ESTERIFICATE

În algele marine se găsesc poliglucide, în majoritatea cazurilor omogene, constituite din resturi de oze esterificate cu acid sulfuric.

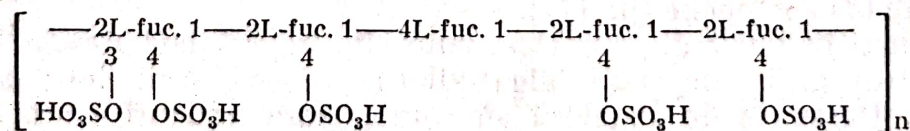
Carageenul se găsește în algele marine roșii *Condrus crispus* și *Gigartina stellata*, din care se extrage cu apă fierbinte (M. R. Butler, 1934/35). Carageenul este un component al carageenmucilagiilor (mucilagii vegetale, p. 198). Prin hidroliza carageenului se obține D- și L-galactoză, 3,6-anhidro-D-galactoză și 17–22% H_2SO_4 . Acidul sulfuric esterifică probabil gruparea hidroxilică de la C_4 al resturilor de D- și L-galactoză legate 1,3-glicozidic (E. E. Percival și colab., 1945, 1950). Prezența simultană în molecula unei poliglucide a izomerilor D și L constituie un caz excepțional.

Carageenul se extrage din algele roșii pe scară industrială, fiind utilizat în industria alimentară și ca emulgator.

Cargenina este un amestec de poliglucide esterificate cu acidul sulfuric, care face parte din mucilagiile din algele marine (p. 199).

Agaropectina, component al agarului, conține probabil resturi de D-galactoză esterificate cu acid sulfuric (v. agarul, p. 167).

Fucoidina, izolată din diferite alge marine (H. Kylin, 1913; G. M. Brid și P. Haas, 1931), este constituită din resturi de L-fucoză esterificate cu acid sulfuric (G. Lunde și colab., 1937; E. E. Percival și colab., 1950; A. N. O'Neill, 1954; E. T. Dewar, 1954; R. G. Schweiger, 1962). Produșii de hidroliză ai fucoidinei metilate sînt 3-O-metil-L-fucoza, 2,3-di-O-metil-L-fucoza și L-fucoza liberă. Structura probabilă a fucoidinei este



Fucoidină (structură probabilă)

Fucoidina conține 33% acid sulfuric.

Din algele marine *Porphyra capensis* a fost izolată o poliglucidă care dă prin hidroliză D-galactoză, acid sulfuric și 6-O-metil-D-galactoză (p. 82) (I. R. Nunn și M. M. von Holdt, 1956).

POLIGLUCIDE FORMATE DIN RESTURI DE AMINOGLUCIDE N-ACETILATE

Singura poliglucidă din această grupă cunoscută pînă în prezent este chitina, care apare mai frecvent în regnul animal, în carapacea racilor și a omarilor, în tegumentul dur al insectelor, în moluște, viermi etc. În regnul vegetal chitina a fost găsită mai întîi în ciuperci, mucorinee, basidomicete, oidium și drojdii micelare (M.H. Braconnot, 1811; J. Hofmeister, 1888; M.J. Proscuriacov, 1926; P.A. Roelofsen și I. Hoette, 1951; W.R. Smithies, 1952), și în plante vasculare, ca de exemplu în frunzele, tulpinile și rădăcinile de *Ananassa sativa* (C.P. Sideris și colab., 1938).

Din ciuperci chitina se extrage prin fierbere cu apă și apoi cu NaOH 10%. Purificată chitina se prezintă ca o pulbere albă, greu solubilă în apă, alcalii și solvenți organici (E. Scholl, 1908).

În tabela 9 sînt date cantitățile de chitină găsite în cîteva ciuperci.

Cu ajutorul spectrelor în IR și a röntgenogramelor s-a dovedit că chitina din micelul de *Beauveria bassiana* este identică cu aceea de origine animală, din gîndacul de mai, *Melolontha melolontha* (K. Heller și colab., 1959).

Tabela 9
Conținutul în chitină al unor ciuperci

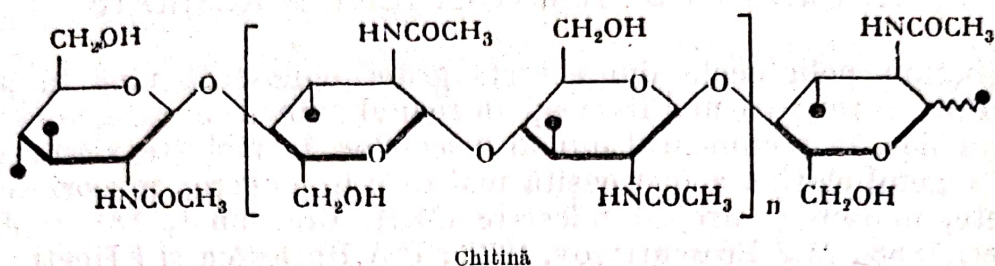
Ciuperca	%
<i>Agaricus campestris</i>	5,5
<i>Armillaria mellea</i>	2,8
<i>Boletus edulis</i>	5—6
<i>Lactarius volemus</i>	3,0

Prin tratare cu acizi minerali tari chitina trece în soluție, din care poate fi precipitată cu apă. Soluțiile în HCl concentrat proaspăt preparate sînt levogire, $[\alpha]_D^{20} = -14,7^\circ$; rotația se modifică pe măsură ce progresează hidroliza provocată de acțiunea prelungită a acidului, ajungînd în cele din urmă la valoarea de $+56^\circ$, caracteristică N-acetil-D-glucosaminei. Chitina nu reduce soluția Fehling și nu se solvă în soluții alcaline de hidroxid de cupru (deosebire de celuloză).

Prin hidroliza totală a chitinei cu HCl concentrat se obțin cantități echimoleculare de D-glucosamină și acid acetic. Hidroliza acidă menajată duce la N-acetil-D-glucosamină, ceea ce dovedește că chitina este formată din resturi de N-acetil-D-glucosamină (P. Karrer și A. Hofmann, 1929).

Din produșii de hidroliză incompletă a chitinei se pot izola în stare cristalină chitobioza și chitotrioza (v. p. 107 și 115), ceea ce dovedește existența legăturilor 1,4- β -glicozidice dintre resturile de N-acetil-D-glucos-

amină din chitină. De aici se deduce că chitina are următoarea structură, asemănătoare în principiu cu a celulozei (K.H.Meyer și H.Mark, 1936)



Analogia cu celuloza este confirmată și prin spectrele de raze X, care arată existența unei structuri cristaline, celulele elementare rombice, formate din 8 resturi de N-acetil-D-glucozamină avînd dimensiunile de $19,25 \times 10,46 \times 9,40$ Å (fig. 8). Precum se vede, lungimea elementelor

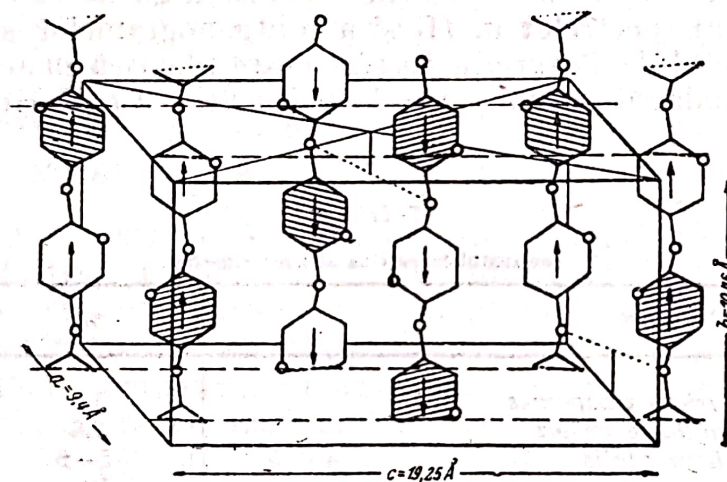


Fig. 8. — Schema celulei elementare de chitină.

structurale formate din 2 resturi de N-acetil-D-glucozamină, ce corespund în cazul celulozei unui rest de celobioză, este de $10,46$ Å ($10,3$ Å la celobioză) (K.H.Meyer și G.W.Pankov, 1935). Chitina are ca și celuloza o structură în fibre, dimensiunile zonelor orientate sînt de aceeași ordine de mărime ca ale celulozei. Chitinele din sporangiile de *Phycomyces Blakesleanus* prezintă zone orientate de dimensiuni mai mari decît celelalte chitine (A.N.I.Heyn, 1936).

Din cauza rezistenței chitinei față de agenții chimici nu se pot obține derivați acetilați și metilați unitari. Acetilarea energetică duce la formarea unui amestec de produși de degradare acetilați (P.Schorgin și E.Hait, 1935). Prin tratare cu acid azotic se obțin amestecuri de esteri nitrici cu proprietăți explozive (G.L.Clark și A.F.Smith, 1936).

Sub acțiunea hidroxidului de potasiu concentrat are loc o degradare și totodată o desacetilare parțială. Produsul format, corespunzător formulei brute $C_{28}H_{50}O_{19}N_4$, poartă denumirea de **chitozan** (E.Gilson, 1894;

F.Hoppe-Seyler, 1894). Chitozanul formează săruri greu solubile, bine cristalizate, cu HCl , H_2SO_4 și CrO_3 , care pot servi la identificarea chitinei (H.Brunswik, 1921; P.Karrer și S.M.White, 1930). Chitozanul poate fi identificat prin reacția de culoare violetă pe care o dă cu iodul și H_2SO_4 .

La fierberea îndelungată a chitinei cu NaOH concentrat are loc desacetilarea totală cu formare de poliglucosamine constituite din 20—30 de resturi de D-glucosamină. S-au obținut prin degradarea chitinei și glucosamine oligomere, și anume chitobioză (v. p. 107), chitotrioza (v. p. 115), chitotetraza și chitopentaoza (H.P.Lenk și colab., 1961).

Se pare că în licheni, alge și ciuperci se găsesc și alte poliglucide care conțin hexozamine sau derivați de hexozamine (B.N.Gladișev, 1955).

Din frunze de tomate și fasole au fost izolate lipopoliglucide, care conțin hexozamine (B. N. Gladișev, 1963).

POLIGLUCIDE NEOMOGENE

Pe lângă poliglucidele omogene se găsesc foarte răspândite în regnul vegetal și poliglucidele neomogene, formate din resturi de monoglucide diferite constituind unele substanțe de structură, altele substanțe de rezervă.

Poliglucidele neomogene se pot împărți în două grupe: cu și fără acizi uronici. O poziție specială ocupă poliglucidele neomogene din bacterii (imunopoliglucidele), care formează combinații moleculare cu proteidele.

POLIGLUCIDE NEOMOGENE FĂRĂ ACIZI URONICI

Această grupă cuprinde poliglucide formate din resturi de două sau mai multe hexoze diferite sau din resturi de pentoze și hexoze.

XILANI (ARABO-XILANI) FĂRĂ ACIZI URONICI. Însotesc aproape pretutindeni celuloza, fiind ca și aceasta substanțe de structură. În literatură xilanii se găsesc de multe ori încadrați în hemiceluloze (v. p. 185). Xilanii se pot separa de celuloză datorită solubilității lor în NaOH diluat fierbinte. În cantitate mai mare xilanii se găsesc în paie de grâu (27% din substanța uscată), lemnul de fag (16% din substanța uscată), cocenii de porumb, iarba de esparto etc. Lemnul de conifere este sărac în xilani.

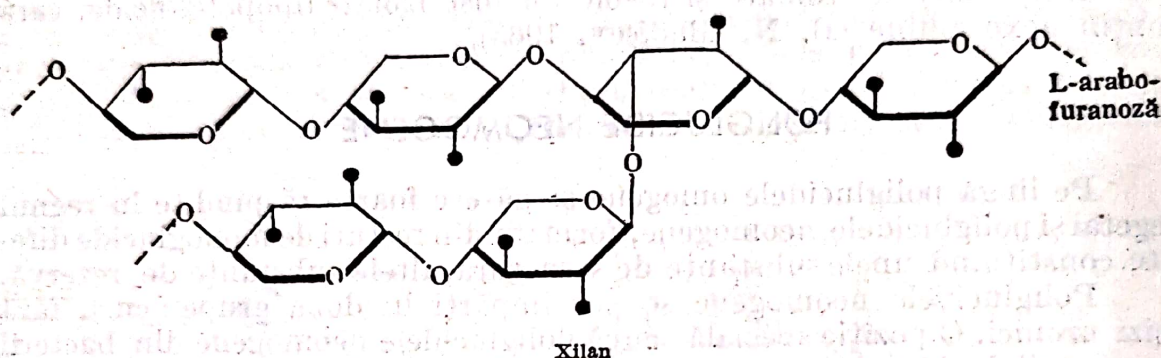
Xilanii se prezintă ca o pulbere albă, amorfă, puțin solubilă în apă rece. Soluțiile în NaOH diluat sînt levogire. Pentru xilani de origine diferită s-au găsit valori ale rotației specifice cuprinse în tabela 10.

Tabela 10

Rotația specifică a unor soluții de xilani în NaOH diluat

Xilani din	$[\alpha]_D$	Autori
Iarbă de esparto	$-109,5^\circ$ (t 22°C)	H.A. Hampton și colab., 1929
Lemn de fag	$-87,4^\circ$ (t 20°C)	K. Hess și N. Liubitsch, 1927
Plantule de porumb	$-79,2^\circ$ (t 20°C)	H. P. Link, 1929
Tărîțe de ovăz	$-71,2^\circ$ (t 30°C)	Ch. D. Hurd și N. R. Currie, 1933

Unul din cei mai bine studiați xilani este cel din iarba de esparto, în care se găsește în amestec cu celuloza în raport de 1 la 2 (W.N.Haworth și colab., 1929—1937). Hidroliza acestui xilan cu o soluție diluată de acid oxalic duce la D-xiloză și cantități mici de L-arabinoză. Prin hidroliza xilanului metilat se obțin cantități mari de 2,3-di-O-metil-D-xiloză și cantități mici de 2,3,4-tri-O-metil-D-xiloză, 2-O-metil-D-xiloză și 2,3,5-tri-O-metil-L-arabinoză. Din aceste date, cât și din rezultatele obținute în acetoliza dimetil-xilanului s-a dedus existența unei catene formate din resturi de D-xilopiranoză legate 1,4- β -glicozidic, de care sînt fixate catene laterale prin legături 1,3



La capătul catenei se găsesc resturi de L-arabofuranoză. Datorită celor două grupări hidroxilice libere xilanul formează prin tratare cu anhidridă acetică sau clorură de acetyl un diacetat (E.Heuser, 1932).

Ceilalți xilani fără acizi uronici, mai puțin bine studiați decît xilanul de esparto, au probabil structură analogă. Gradul de polimerizare a diferiților xilani variază în limite destul de largi, între 18 și 150 (W.N.Haworth și colab., 1936; G.V.Schulz, 1936; E.Husemann, 1940).

Unele microorganisme, ca *Aspergillus foetidus*, hidrolizează xilanii pînă la oligoglucide. În aceste hidrolizate au fost găsite xilobioză, xilotrioză și oligoglucide mai superioare formate din resturi de D-xilopiranoză (S.Sørensen, 1952; R.L.Whistler și E.Masak, 1955; M.Inaoka și H.Goda, 1956).

Xilanii se extrag din materialul vegetal cu NaOH 8—12% și se precipită cu alcool. Determinarea cantitativă se face prin transformare în furfural.

Au fost obținuți xilani sintetici prin polimerizarea D-xilozei în prezență de acid fosforos. Molecula xilanilor sintetici este multiramificată (G.G.S.Dutton și A.M.Unrau, 1962).

Prin sinteză enzimatică constînd în transfer de resturi de D-glucoză la xilani izolați din iarba de esparto s-au obținut gluco-xilani (S.A.Barker și colab., 1961).

GLUCO-MANANI. Mai puțin răspândiți în regnul vegetal decât mananii sînt gluco-mananii, dintre care cel mai bine studiat este konjak-mananul, care se găsește în tuberculele de *Conophallus konjaku* (*Amorphophallus rivieri*), din care se obține în Japonia și în alte țări din Orientul îndepărtat făina de Konjak folosită în alimentație.

Konjak-mananul se solvă în apă prin încălzire în autoclavă. Soluțiile în NaOH diluat sînt levogire, $[\alpha]_D^{25} = -42,8^\circ$ (T.Ohtsuki, 1928/29). Din soluțiile apoase konjak-mananul poate fi obținut în stare cristalină (I.Sakurada și K.Hutino, 1933).

Prin hidroliza acidă a konjak-mananului se obține D-manoză și D-glucoză în raportul de 2:1. Hidroliza metilderivatului duce la obținerea de 2,3,6-tri-O-metil-D-manoză, 2,3,4-tri-O-metil-D-manoză și 2, 3, 4-tri-O-metil-D-glucoză. Prin acetoliză s-a obținut un hendecaacetat al unei triglucide, care a fost identificată a fi di-D-mano-D-glucoză, cu legături 1,6 (K. Nishida și H. Hashima, 1931/32). După desacetilare au putut fi izolate din produșii acetolizei trei biglucide cristalizate și anume 4-[β-D-glucopiranozil]-α-D-manopiranoza, 4-[β-D-manopiranozil]-α-D-glucopiranoza și celobioza (F. Smith și H. C. Srivastava, 1956).

Din aceste date se deduce că konjak-mananul are probabil o structură neramificată, în catenă alternînd periodic legături 1,6 și 1,4 între resturile de D-glucoză și D-manoză. Succesiunea exactă a celor două hexoze în catenă nu este încă precizată.

Analize exacte au arătat că konjak-mananul conține și 0,52% P_2O_5 și 0,26% H_2SO_4 (H. Torigata, 1952).

Din bulbii de *Lilium candidum*, *umbellatum* și *henryi* a fost izolat un gluco-manan în care raportul dintre resturile de D-glucoză și D-manoză legate 1,4-β-glicozidic este de 1:2. Catena principală pare să prezinte cîteva ramificații (P. Andrews și colab., 1956).

În rădăcinile de *Eremurus regalia* a fost găsit un gluco-manan, numit eremuran, în care raportul între D-glucoză și D-manoză este de 1:2 (aprox. 70% manoză). Eremuranul formează 30% din substanța uscată a rădăcinilor și constituie o materie primă valoroasă pentru prepararea manozei cristalizate (B. N. Stepanenko și colab., 1956, 1961).

Gluco-manani cu legături 1,4-β-glicozidice, cu raportul 1:2,5 între resturile de D-glucoză și D-manoză și greutate moleculară mică au fost izolați din *Thuja plicata* (J. K. Hamilton și E. V. Partlov, 1958). Gluco-manani cu legături 1,4-β-glicozidice au fost izolați și din alte plante, de exemplu din *Picea abies* și *Pinus silvestris*. Moleculele acestor gluco-manani par să fie formate din 100 de unități, catena purtînd trei ramificații atașate de C_3 al resturilor de D-glucoză (I. Croon și colab., 1958/59). Structură analogă au și gluco-mananii izolați din *Picea glauca* (A. Tyminski și T. E. Timell, 1960; V. J. Sarkov și colab., 1962).

Din lemnul de *Abies sachalinensis* a fost izolat un gluco-manan, în care raportul manoză:glucoză este de 3:3,5 (K. Matsuzaki și colab., 1959).

Alți gluco-manani găsiți în plante sînt dați în tabela 11.

Tabela 11

Gluco-manani

Planta	Organul	Numele dat gluco-mananului	$[\alpha]_D$	Raport D-glucoză/D-manoză	Autori
<i>Amorphophallus oncophyllus</i>	tubercule	iles manan	$-21,3^\circ$ (apă)	1 : 2	P. Robers și F. Smith (1954); F. Smith și H. Srivastava (1956)
<i>Eremurus regali</i>	rizomi	eremuran	$-30^\circ (\pm 2^\circ)$ (NaOH 0,1 n)	1 : 2	B. N. Stepanenco și colab. (1956—1960)
<i>Iris ochroleuca</i> și <i>sibirica</i>	semințe	—	$-25^\circ (\pm 2^\circ)$ (NaOH 2 n)	1 : 1 (+0,1—2 %) D-galactoză)	P. Andrews și colab. (1953)
<i>Lycoris radiata</i>	bulbi	higanba manan	—	1 : 4	K. Hayashi și colab. (1953); T. Mizuno și K. Hayashi (1957)

Din lemnul de pin a fost izolat un gluco-manan care conține 5,95 % grupări acetil legate la C₂ sau C₃ al resturilor de manoză (H. Meier, 1961).

Spre deosebire de alte poliglucide ce însoțesc celuloza în părțile lemnoase ale plantelor (hemiceluloze), gluco-mananii sînt mai greu solubili în alcalii. Solubilizarea se poate realiza prin adăugare de borati datorită formării unor combinații complexe la care participă grupările —OH de la C₂ și C₃ din resturile de manoză (J. K. N. Jones și colab., 1956).

GALACTO-MANANI (MANO-GALACTANI). Se găsesc îndeosebi în semințele unor plante.

Carubinul (caruban, caroban), izolat din semințele de *Ceratonia siliqua* (A. van Eckenstein, 1897/98), este constituit din resturi de D-galactoză și D-manoză în raport de 1 : 3—4. Catena principală este constituită din resturi de D-manoză cu legături 1,4-β-glicozidice, purtînd grefate pe C₆ resturi de D-galactoză (E. L. Hirst și J. K. N. Jones, 1948; F. S. Smith, 1948). Galacto-manani de constituție analogă se găsesc în semințele de *Gleditschia tricanthos* și *Cyamposis tetragonolobus*.

Galacto-manani formați din 43 % D-galactoză și 57 % D-manoză au fost izolați din semințele de *Leucaena glauca* (A. M. Unrau, 1961).

Alți galacto-manani găsiți în plante sînt prezentați în tabela 12.

Tabela 12
Galacto-manani

Planta	Organul	Numele dat galacto-mananului	$[\alpha]_D$	Raport D-galactoză, D-manoză	Autori
<i>Borassus flabelifer</i>	semințe	—	—	1 : 2,83	J. Subrahmanyam și colab. (1956)
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i>	semințe	guaran	+53° (NaOH)	1 : 2	R. Whistler și colab. (1951/52)
<i>Glycine hispida</i>	coața semințelor	—	+63° (apă)	2 : 3	R. Whistler și J. Saarnio (1957)
<i>Gymnocladus dioica</i>	semințe	—	+29° (apă)	1 : 4	E. Larson și F. Smith (1955)
<i>Medicago sativa</i>	semințe	—	+118°(±11°) (apă)	4 : 5	P. Andrews și colab. (1952); M. Henderson și colab. (1958)
				1 : 1	J. E. Courtois și colab. (1958)
<i>Trifolium pratense</i>	semințe	—	+78°(±11°) (apă)	7 : 9	E. Larson și F. Smith (1955)
<i>Trigonella foenum graecum</i>	semințe	—	+70°(±10°)	5 : 6	P. Andrews și colab. (1952); M. Henderson și colab. (1958)

Asupra unor di- și triglucide obținute prin hidroliza galacto-mananilor din semințele de lucernă v. p. 105 și 116.

Prin degradarea alcalină a guaranului în absență de oxigen s-au obținut acizii β -D-izozaharinic și 5-O- α -D-galactopiranozil- β -D-izozaharinic (R. L. Whistler și J. N. Be Miller, 1961).

Gluco-mananii și galacto-mananii găsesc utilizări tehnice multiple în industria hîrtiei, farmaceutică, alimentară, a tutunului etc.

GALACTO-ARABANI. Sînt formați din resturi de D-galactoză și L-arabinoză în raportul de 6 sau 7 : 1 și au fost găsiți în *Larix europaea* (*L. occidentalis*) (A.W. Schobger și D.F. Schmidt, 1916 ; F.C. Peterson și colab., 1930, 1940). Soluțiile apoase obținute prin solvirea poliglucidei în apă fierbinte sînt dextrogire, $[\alpha]_D^{20} = +12,1^\circ$. Moleculele sînt probabil ramificate (E. Husemann, 1939/40 ; H. E. Owens, 1940). Prin ultracen-

Sitosinele sînt gluco-fructani obținuți din făina de grîu. Catena principală formată din resturi de D-fructofuranoză cu legături 2,6 poartă ca ramificații resturi de D-fructofuranoză grefate prin legături 1,2 și la

unul din capete un rest de D-glucopiranoză (H. H. Schlubach și H. Müller, 1952; R. Montgomery și F. Smith, 1957).

Asfodelina a fost izolată din bulbii de *Asphodelus* sp. Este constituită din resturi de D-fructofuranoză și D-glucopiranoză în raport de 6:1. Resturile de D-fructofuranoză sînt unite prin legături 1,2. Gradul de polimerizare pare a fi foarte mic, numai 7, asfodelina situîndu-se la granița între oligoglucide și poliglucide (H. H. Schlubach și H. Lendzian, 1937).

Licorizină a fost numit un gluco-fructan cristalizat (p. t. 166°C, $[\alpha]_D^{25} = -70,4^\circ$), izolat din bulbii de *Lycoris radiata* (T. Mizuno, 1956). Molecula licorizinei este formată din 8 resturi de D-fructoză și 1 rest de D-glucoză care se găsește ca grupare terminală nereducătoare.

În tuberculele de *Cordyline termalis* a fost găsit un gluco-fructan constituit din resturi de D-fructofuranoză și D-glucopiranoză în raport de 13:1. Derivatul metilat dă prin hidroliză 1,3,4,4-tetra-O-metil-, 1,3,4-tri-O-metil-, 3,4,6-tri-O-metil- și 3,4-di-O-metil-D-fructoză și 2,3,4-tri-O-metil-D-glucoză în raport de 4:2:5:2:1. Se deduce de aici că resturile de D-fructofuranoză sînt unite prin legături 1,2 și 6,2. D-Glucopiranoza constituie probabil un rest terminal nereducător (L. A. Boggs și F. Smith, 1956).

Gluco-fructani se găsesc alături de fructani de tipul fleinei și în ierburi (p. 172). Au mai fost găsiți gluco-fructani în *Helianthus tuberosus* (S. M. Strepkov, 1959).

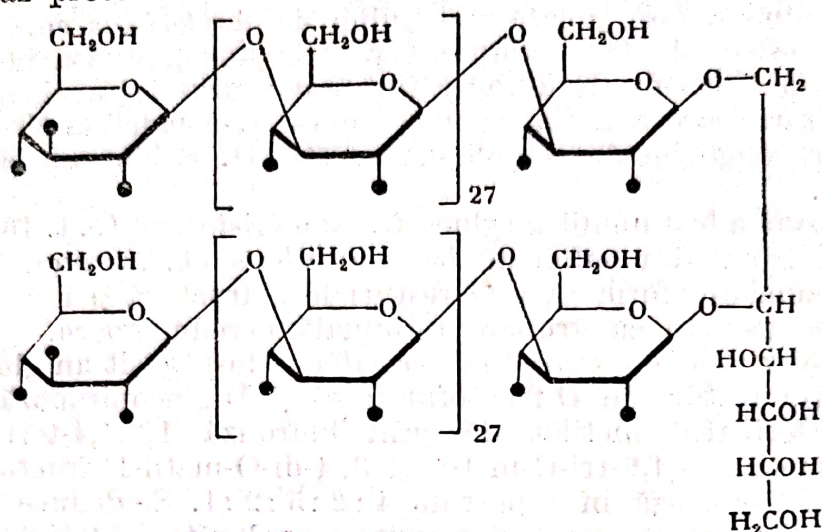
După cum s-a amintit la descrierea inulinei (p. 168), există indicații că inulinele din unele plante ar fi de fapt gluco-fructani, catena formată din resturi de D-fructofuranoză pîrtînd probabil la unul din capete un rest de D-glucopiranoză.

MANITOL-GLUCANI. În unele alge marine, cum sînt *Laminaria Cloustoni*, *digitata* și *saccharina*, apare în lunile de toamnă un manitol-glucan, numit laminarină (V. C. Barry, 1942). În cantitate mică laminarina a fost găsită și în fucacee (W. A. P. Black, 1948/49).

Laminarinele din *Laminaria digitata* sînt relativ ușor solubile în apă, pe cînd cele din *L. cloustoni* sînt greu solubile (F. B. Anderson și colab., 1958).

Cercetări mai noi indică că laminarinele nu au o structură unitară. Prin electroforeză, oxidări cu acid periodic și alte metode s-a găsit că laminarinele ușor solubile înglobează două poliglucide, una nereducătoare denumită laminaritol și alta reducătoare, numită laminaroza. Prin hidroliza laminaritolului se obține D-manitol, 1-O- β -glucopiranozil-D-manitol și 1-O- β -laminaribiozil-D-manitol (S. Peat și colab., 1958; W. D. Annan și colab., 1962). Laminaribioza este o 3- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-glucoză (diglucide, p. 99), iar manitolul un hexol (vol. II). Din rezultatele hidrolizei se deduce că molecula laminaritolului este formată din resturi de D-glucopiranoză legate 1,3- β -glicozidic, capătul reducător al catenei fiind blocat cu un rest de manitol constituind un aglicon. Cercetări mai exacte indică că o moleculă de manitol formează agliconul pentru două catene alcătuite fiecare din 29 resturi de D-glucopiranoză

(I. J. Goldstein și colab., 1959). Formula laminaritolului s-ar prezenta în acest caz precum urmează



Laminaritol (formulă probabilă)

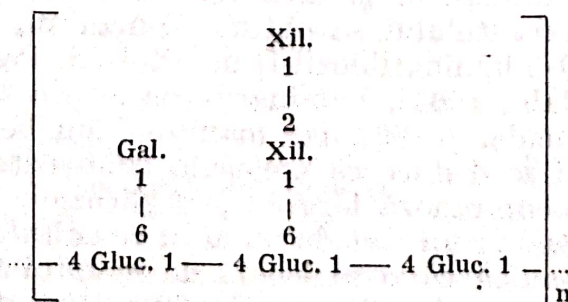
Laminaroza este lipsită de manitol. Nu este exclus că ea să se formeze în decursul tratamentelor suferite de laminarină în vederea stabilirii structurii sau să reprezinte o fază intermediară în biosinteza enzimatică a laminaritolului.

Laminarinele greu solubile par să se deosebească de cele mai ușor solubile prin existența unor legături 1,6- β -glicozidice între resturile de D-glucopiranoză.

Din algele brune *Eisenia bicyclis* a fost izolată o laminarină solubilă, care se deosebește de alte laminarine prin aceea că printre produșii de hidroliză parțială au fost găsite gentiotrioza și gentiotetraoza (K. Nisizawa, 1939; N. Handa și K. Nisizawa, 1961).

GLUCO-GALACTO-PENTOZANI. Mult mai rar se întâlnesc în regnul vegetal poliglucide neomogene constituite din 3 monoglucide diferite.

Tikernoza este o astfel de poliglucidă, izolată din simburii de *Tamarindus indica* (N. A. Khan și B. D. Mukherjee, 1959). Prin hidroliza metiltikernozei s-au obținut 2, 3, 4-tri-O-metil- și 2, 3-di-O-metil-D-glucoză, 2,3,4-tri-O-metil- și 3,4-di-O-metil-D-xiloză și 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactoză. Din raportul dintre acești produși de hidroliză se deduce următoarea structură a tikernozei



Tikernoza (formulă probabilă)

Varianoza este o poliglucidă neomogenă, produsă în mediile de cultură de *Penicillium varians*. Molecula, cu grad mic de polimerizare, este constituită din 6—8 resturi de D-galactopiranoză avînd la capătul nereducător al catenei un rest de D-glucoză și la cel reducător un rest de L-altroză sau D-idoză (W. N. Haworth și colab., 1935).

Din *Porphyra capensis* a fost izolată o poliglucidă neomogenă, numită **porfiran**, al cărei component principal este un poli-L-galactozo-6-sulfat (J. R. Turvey și D. A. Rees, 1961).

POLIGLUCIDE NEOMOGENE CU ACIZI URONICI

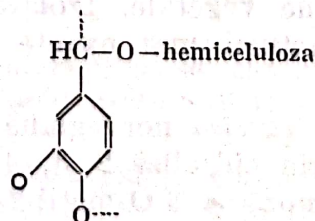
Poliglucidele în constituția cărora intră acizi uronici sînt foarte răspîndite în regnul vegetal. Acizii uronici participanți sînt acizii D-glucuronic, D-galacturonic și mai rar D-manuronic.

HEMICELULOZE

Numele de hemiceluloze a fost propus de E. Schulze (1891) pentru poliglucidele care însoțesc celuloza în diferitele țesuturi vegetale. Mai tîrziu s-au înțeles prin hemiceluloze amestecuri de poliglucide care se separă de celuloză datorită solubilității lor în alcalii de anumite concentrații, fiind considerate ca făcînd parte din substanțele incrustante (v. celuloza, p. 129). În cantitate mai mare se găsesc poliglucide solubile în alcalii în lemnul diferitelor esențe, formînd 17—43% din materia uscată. Sînt bogate în asemenea poliglucide în special părțile lemnoase ale foioaselor.

Extragerea hemicelulozelor din lemnul moale necesită de obicei o prealabilă delignificare, ce se poate realiza prin diferite metode, ca de exemplu prin metoda numită „cu clorit” (G. Yayme, 1942; L. E. Wise și colab., 1946), „cu cloretanolamină” (W. G. van Beckum și G. J. Ritter, 1939; C. P. J. Glaudemans și T. E. Timell, 1957), „cu acid peracetic” (A. Poljak, 1948; B. Leopold, 1961 ș.a.).

Există probabil o legătură de tip benzil-eteric între unitățile structurale ale ligninelor și hemiceluloze (K. Freudenberg, 1960) (v. schema alăturată și structura ligninelor, p. 458).



Din punct de vedere fiziologic se disting hemiceluloze ușor și greu hidrolizabile. Primele constituie poliglucidele de rezervă, iar cele greu

hidrolizabile sînt substanțe de structură, cu un rol asemănător celui jucat de celuloză.

S-a constatat că hemicelulozele din ovăz sînt componenți ai pereților celulari și nu substanțe de rezervă (R. L. Whistler și J. R. Young, 1960).

Hemicelulozele ușor hidrolizabile din cojile de semințe pot fi hidrolizate în prezență de cationiți (M. S. Dukin, 1961).

Hemicelulozele se pot fracționa prin metode fizice în pentozani și hexozani, dintre care unii ca arabanii, mananii și galactanii sînt poliglucide omogene, iar altele ca xilanii cu și fără acizi uronici sînt poliglucide neomogene (B. Lindberg, 1962). Natura complexă a amestecului de poliglucide înglobate în hemiceluloze se evidențiază de exemplu prin produșii de hidroliză ai hemicelulozelor din iarba *Esparto*, în care se găsesc D-arabinoză, D-xiloză, L-ramnoză, D-glucoză, D-galactoză, acid D-galacturonic și diglucide ca xilobioza, arabobioza și galactobioza (J. K. Jones și colab., 1954). Hemicelulozele din lemnul arbuștilor de ceai sînt formate în primul rînd din gluco-xilani, hemicelulozele din rădăcini sînt formate din xilo-glucani (T. Mizuno și colab., 1959).

Hemiceluloze au fost găsite și în alge, ca de exemplu în *Euglena gracilis* și *Hydrodictyon reticulatum* (G. P. Serenkov și M. W. Pachomova, 1961).

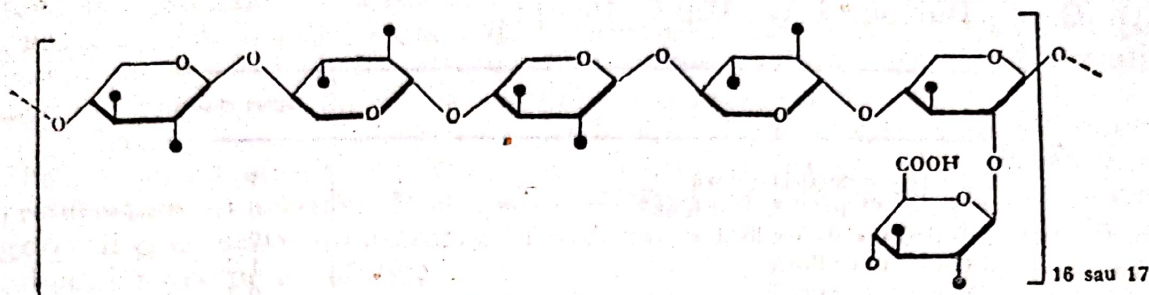
Prin precipitare sub formă de complecși cu iod, hemicelulozele pot fi fracționate în liniare și ramificate (B. D. E. Gaillard, 1961).

Deoarece mai recent s-au putut separa din hemiceluloze poliglucide omogene și neomogene bine caracterizate, descrise în paragrafele precedente, se manifestă tot mai mult tendința de abandonare a termenului de hemiceluloze pentru denumirea unei grupe distincte de poliglucide. Se mai menține încă numele de hemiceluloze în special pentru un grup de poliglucide conținînd acizi uronici, care însoțesc celuloza, cum sînt xilanii cu acizi uronici și alte poliglucide cu acizi uronici.

XILANI CU ACIZI URONICI. Xilanii cu acizi uronici par să fie însoțitori ai celulozei în multe organe vegetale. Izolarea lor în stare pură care să permită stabilirea structurii mai exacte a reușit, abia în timpul din urmă.

Din lemnul de *Picea excelsa* norvegiană a fost izolat un xilan al cărui derivat metilat dă prin hidroliză 2, 3, 4-tri-O-metil-, 2,3-di-O-metil- și 3-O-metil-D-xilopiranoză și 3-O-metil-2-(2, 3, 4-tri-O-metil-D-gluconozil)-D-xilopiranoză în raportul 1:69:8:21. De aici s-a dedus că molecula xilanului este formată dintr-o catenă centrală din 80—85 resturi de D-xilopiranoză cu legături 1,4- β -glicozidice, dintre care tot al

cincilea rest poartă grefat la C₂ un rest de acid 4-metoxi-D-glucuronic (G. O. Aspinall și M. E. Carter, 1956)

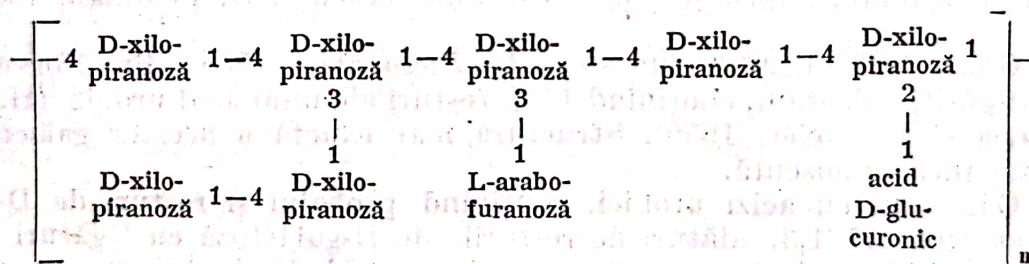


Xilan cu acid 4-metoxi-D-glucuronic (formulă probabilă)

O structură identică prezintă și xilanii izolați din hemicelulozele de *Wichstroemia sikokiana* (Ganpi) (S. Machida și S. Nishikori, 1961).

Din paie și frunzele de grâu au fost izolați xilani cu catenă ramificată, care dau prin hidroliză acidă 88,5% D-xiloză, 6,9% L-arabinoză și 5,27% acid D-glucuronic. Din rezultatele obținute la hidroliza derivatului metilat se deduce existența unei catene centrale formate din aproximativ 30 de resturi ale unei anhidro-D-xiloze cu legături 1,4-glicozidice, cu un rest terminal reducător și altul nereducător. Catena principală poartă la C₃ catene laterale formate din 3 resturi de L-arabinoză și altele formate dintr-un rest de acid D-glucuronic (G. A. Adams, 1954).

Tot din paie de grâu au fost izolați xilani pentru care s-a dedus din analiza produșilor de hidroliză ai derivatului metilat, următoarea structură (G. O. Aspinall și E. G. Meek, 1956)



Structură analogă au și xilanii izolați din *Tsuga heterophylla* (G. G. S. Dutton și F. Smith, 1956) și din *Pinus silvestris* (P. J. Garegg și B. Lindberg, 1960).

Xilanii din *Dactylis glomerata* se caracterizează printr-o catenă laterală la C₂ formată din acid 4-O-metil-D-glucuronic (G. O. Aspinall și I. M. Cairneross, 1960).

În paie de ovăz au fost găsiți xilani constituiți dintr-o catenă principală formată din 40—45 de resturi de D-xilopiranoză, purtând catene laterale care se termină unele cu un rest de L-arabofuranoză și altele cu un rest de acid 4-metoxi-D-glucuronic (G. O. Aspinall și K. C. B. Wilkie, 1956).

Xilanii din rădăcinile de *Lolium perenne* diferă de cele din frunze și tulpină prin catenele laterale mai complexe (G. O. Aspinall și colab., 1963).

Prin hidroliza xilanilor metilați din *Picea sitchensis* s-au obținut (G. G. S. Dutton și K. Hunt, 1960):

	Raport molar
2,3,4-tri-O-metil-D-xiloză	1
2,3,5-tri-O-metil-L-arabinoză	0,4
2,3-di-O-metil-D-xiloză	10
3-O-metil-D-xiloză	1,2
2-O-metil-D-xiloză	0,3
2-O-(2,3,4-tri-O-D-glucuronosil)-3-O-metil-xiloză	3,4

Xilanii din *Betula papyrifera* sînt formați din 110—190 de unități de D-xilopiranoză cu legături 1,4- β -glicozidice, tot al 11-lea rest purtînd la C₂ un rest de acid 4-metoxi-D-glucuronic (C. P. J. Glaudemans și T. E. Timell, 1958).

În *Betula lutea* se găsesc xilani formați din aproximativ 190 de resturi de D-xilopiranoză cu legături 1,4- β -glicozidice, tot al 10-lea rest purtînd la C₂ un rest de acid 4-metoxi- α -D-glucuronic (T. E. Timell, 1959). Din lemnul de *Betula papyrifera* a fost izolat un O-acetil-4-O-metil-glucurono-xiloglucan (T. E. Timell, 1960).

Xilanii din *Betula verrucosa* conțin 11,8% acid uronic și 16,9% O-acetil-xiloză, cu gruparea O-acetil fixată în cea mai mare parte la C₃ și în cantitate mică la C₂ (H. O. Bouveng și colab., 1960).

Xilani au fost găsiți în cantitate mai mare și în stuf, ca de exemplu în cel de Dunăre, Nipru și Volga (Cr. Simionescu și D. Feldman, 1961).

GALACTANI CU ACIZI URONICI. În *Picea abies* Karst din Norvegia au fost găsiți galactani, conținînd 13% resturi ale unui acid uronic (H. O. Bouveng și H. Meier, 1959). Structura mai exactă a acestor galactani nu este încă cunoscută.

Galactani cu acizi uronici, conținînd probabil și resturi de D-xiloză, cu legături 1,3, alături de resturile de D-galactoză cu legături 1,4 și ramificații laterale formate din resturi de acid D-glucuronic, au fost găsiți în alga marină *Dilsea edulis*, ca însoțitori ai amidonului de Florida (v. p. 163) (V. C. Barry și colab., 1945, 1957).

Din *Xanthomonas campestris* a fost izolată o poliglucidă care dă prin hidroliză D-glucoză, D-manoză, acid D-glucuronic, acid acetic și acid piruvic (J. H. Sloneker și A. Jeanes, 1962).

MATERII PECTICE

Materiile pectice constituie o grupă de poliglucide neomogene cu acizi uronici foarte răspîndite în regnul vegetal. Ele au fost semnalate pentru prima dată în fructe, de către M. H. Braconnot (1824—1839),

care le-a numit acizi pectici. Noțiunea de acizi pectici a suferit mai târziu o serie de modificări, pînă cînd spre sfîrșitul secolului trecut R. W. Tromps de Haas și B. Tollens au introdus denumirea mai cuprinzătoare de materii sau substanțe pectice. Cu numele de acid pectic se înseamnă astăzi unul din componenții principali ai materiilor pectice. Se consideră ca făcînd parte din materiile pectice și sărurile insolubile de Ca și Mg ale acidului pectic care se găsesc în diferite organe vegetale.

Proprietățile fizice, rolul fiziologic și întrucîtva și structura chimică diferite, permit clasificarea materiilor pectice în două grupe: pectoze sau protopectine și pectine. Principalul criteriu de diferențiere în cele două grupe îl constituie solubilitatea în apă caldă, în care pectozele sînt insolubile, iar pectinele solubile.

Proprietăți fizice. Materiile pectice izolate din organele vegetale se prezintă ca o masă amorfă, de culoare cîteodată albă, cîteodată gălbuie pînă la brună, cu mare capacitate de gonflare, asemănîndu-se în această privință cu celelalte poliglucide micelare.

Pectozele sau protopectinele, numite și materii pectice insolubile, nu se dizolvă în apă rece sau caldă. Numai la fierbere mai îndelungată cu apă, cîteva fracțiuni mici trec în soluție.

Pectinele, numite și materii pectice solubile, se dizolvă ușor în apă, formînd soluții coloide. Alcoolul precipită pectinele din soluția apoasă, îndeosebi atunci cînd gradul lor de puritate nu este mare. Unele săruri ca CuSO_4 și $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ produc coagularea pectinelor în soluție.

Soluțiile de pectine în apă caldă, de concentrație potrivită, acidulate la un pH 3,5—2,5, formează la răcire geluri transparente. Gelificarea este reversibilă. Adăugarea de zahăr favorizează formarea gelurilor. Citratul de sodiu micșorează tendința de gelificare.

Viscozitatea soluțiilor de pectine crește repede cu concentrația. Aceasta se explică prin formarea unor asociații între particulele coloide, ca o fază premergătoare gelificării (S. Kertesc, 1939). Soluțiile apoase concentrate, cu viscozitate mare, se pot trage în fire. Pentru pectinele din lămii, obținute prin extragere cu apă rece, s-au găsit următoarele valori pentru viscozitatea soluțiilor în funcție de concentrație (tabela 13):

Tabela 13

Viscozitatea soluțiilor de pectine din lămii
în funcție de concentrație

Concentrația c în g/100 cm ³	Viscozitatea $\frac{\eta_{\text{spec.}}}{c}$
0,008	45
0,016	76
0,031	86
0,062	110
0,125	204

Determinări de greutate moleculară cu ultracentrifugă au dat pentru pectinele extrase la rece următoarele valori: pectine din lămii: 270 000,

din mere : 100 000, din coacăze : 33 000 (S. Säverborn, 1940). Valori apropiate s-au obținut și prin determinări osmotice și viscozimetrice (H. Bock și R. Einsele, 1940).

Comportări chimice. Materiile pectice sînt ușor hidrolizabile. Hidroliza pectinelor are loc ușor chiar prin fierbere cu apă. Pectozele sînt hidrolizate în aceste condiții numai parțial; pentru a obține hidroliza lor totală este necesară acțiunea acizilor. În acest scop pectozele se tratează mai întîi cu apă fierbinte sub presiune, ceea ce duce la solubilizare parțială, urmată de hidroliza fracțiunii solubilizate. Fracțiunea rămasă insolubilă se tratează cu alcool, ceea ce permite extragerea unor componenți solubili în solvenți organici, iar restul se supune hidrolizei cu acizi minerali tari.

Constituție și structură. Stabilirea constituției chimice a materiilor pectice s-a lovit de numeroase dificultăți și a format obiectul unor studii îndelungate. Trebuie luată în considerare în primul rînd dificultatea de a izola materiile pectice din organele vegetale fără a modifica structura lor nativă. Preparatele obținute prin extragere după metode diferite nu au o compoziție riguros identică. Metoda cea mai potrivită de extragere în vederea stabilirii structurii constă în extragere cu apă caldă (F. Ehrlich, 1917).

Materile pectice izolate din materiale vegetale diferite nu sînt identice, dar au totuși o constituție chimică apropiată.

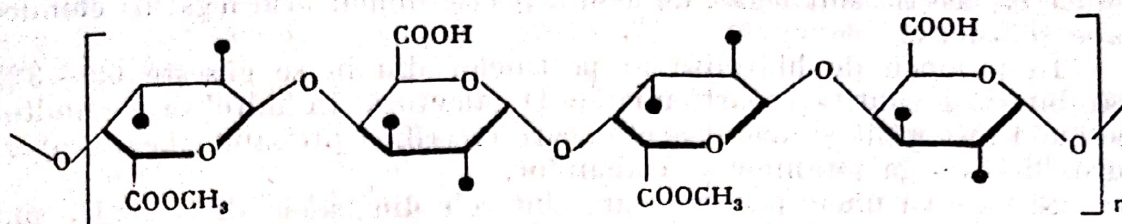
În organele tinere ale plantelor, în fructele verzi, necoapte, și în părțile lemnoase ale plantelor, materiile pectice se găsesc sub formă greu solubilă, ca pectoze (protopectine). Din pectoze iau naștere pectinele solubile sub acțiunea unor enzime specifice. Pectinele se găsesc în sucii plantelor.

Pectozele reprezintă o asociație între pectine și celuloză. Natura legăturii dintre cei doi parteneri nu este încă definitiv lămurită. Este probabil ca legătura să fie de natură atât chimică, cît și adsorbtivă. Transformarea pectozelor în pectine constă în primul rînd în scindarea legăturilor cu celuloza.

Pectinele native reprezintă asocieri de poliglucide formate din acid pectic, D-galactani, L-arabani și în unele cazuri și din D-xilani,

Acidul pectic este format dintr-un lanț filiform de resturi de D-galacturono-piranoză (K. Smolenski, 1925; K. H. Meyer și H. Mark, 1930). Din valoarea rotației specifice, $[\alpha]_D^{20} = +236$ pînă la $+251^\circ$, din rezultatele obținute la oxidarea cu acid periodic, care duce la formarea acidului (—)-tartric (P. A. Levene și L. C. Kreider, 1937), din rezultatele hidrolizei derivatului metilat, care duce la acidul 2,3-O-dimetil-D-galacturonic (I. K. N. Jones și colab., 1939, 1947), cît și din determinarea resturilor terminale de acid D-galacturonic (K. P. Link și colab., 1933—1935) s-a dedus că resturile de D-galacturono-piranoză sînt unite prin legături 1,4- α -glicozidice. La hidroliza totală a acidului pectic nativ se obține întotdeauna și alcool metilic, de unde rezultă că grupările carboxilice ale resturilor de D-galacto-piranoză sînt parțial esterificate cu alcoolul

metilic. Toate aceste date permit ca molecula filiformă a acidului pectic să fie reprezentată precum urmează :



Acid pectic (formulă probabilă)

Structura filiformă a acidului pectic explică o serie de proprietăți fizice ale soluțiilor concentrate de pectine, cum sînt viscozitatea ridicată și tragerea în fire. Proprietățile nitropectinelor, care se obțin prin nitrarea pectinelor (F. A. Henglein și G. Schneider, 1936), asemănătoare cu cele ale nitrocelulozelor, confirmă de asemenea structura filiformă a acidului pectic, similară cu aceea a celulozei. Firele care se pot obține din soluțiile apoase concentrate de pectine arată la examinarea röntgenografică existența unor cristalite, cu perioade de 13 — 14 Å, corespunzătoare la trei resturi de acid D-glucuronic (K. Wuhrmann și W. Pilnik, 1945).

Aceste rezultate infirmă concepțiile mai vechi asupra existenței în acizii pectici a unor unități structurale ciclice, formate din 4 molecule de acid D-galacturonic (F. Ehrlich, 1917—1930 ; D. R. Naji, 1925). Acizii tetragalacturonici presupuși ciclici, cu formula brută $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$ care au fost obținuți prin hidroliza parțială a pectinelor extrase cu apă fierbinte din sfecla de zahăr sau din in, nu există sub această formă în pectinele native, ci se formează probabil în decursul diferitelor tratamente.

Acidul pectic se găsește asociat în pectine, după cum s-a amintit mai sus, cu D-galactani și L-arabani (v. p. 166 și 173). Este probabil că între acidul pectic și galactani și arabani există o legătură de tip esterice (R. Speiser și colab., 1945). Constatări mai vechi (F. Ehrlich, 1924—1928) că unele pectine cum sînt cele din in ar conține și xilani legați chimic, nu au putut fi confirmate. Xilanii se găsesc probabil în amestec cu pectinele în in.

Galactanii și arabanii separați din materiile pectice obținute din materiale vegetale diferite nu au structură identică (E. L. Hirst și colab., 1939—1948). Unii arabani sînt constituiți din resturi de L-arabofuranoză cu legături 1, 3- α -glicozidice, altele ca de exemplu cele din pectinele din mere, din resturi de L-arabofuranoză cu legături 1, 5- α -glicozidice. În toate cazurile moleculele sînt ramificate, purtînd un rest de L-arabofuranoză la C₂. Majoritatea galactanilor din pectine sînt formați din resturi de D-galactopiranoză cu legături 1, 4- β -glicozidice.

Pectinele de origine diferită se deosebesc între ele și prin raportul dintre componentele obținute prin hidroliză totală. Astfel prin hidroliza totală a pectinelor din fructele citrușilor se obțin cantități mari de acid D-galacturonic și puțină D-galactoză și L-arabinoză. Pectinele din mere, coji de portocale și sfeclă de zahăr, dau prin hidroliză cantități relativ mari de D-galactoză și L-arabinoză.

Prin tratarea pectinelor din mere cu alcool 70% se extrage ușor un amestec format din 54% L-arabani și 46% D-galactani, de unde se deduce că aceștia sînt legați de acidul pectic numai prin legături chimice slabe și izolate.

În produșii de hidroliză ai pectinelor din in se găsește 0,5—3% L-arabinoză și cantități foarte mici de D-galactoză. În hidrolizatele multor pectine a fost găsit și acidul acetic, care esterifică probabil unele grupări hidroxilice ale galactanilor și arabanilor.

Se pare că unele pectine, cum sînt cele din paie de cereale, sînt însoțite de substanțe de constituție analogă, în care locul acidului D-galacturonic este luat de acidul D-glucuronic. Acidul D-glucuronic apare de altfel în cantitate mică sau foarte mică printre produșii de hidroliză totală ai multor pectine.

Deosebirea în compoziția chimică a cîtorva pectine de origine diferită este ilustrată și de cifrele din tabela 14.

Tabela 14
Compoziția cîtorva pectine (în %)

Pectine din	$[\alpha]_D^{20}$	Acid D-galacturonic	Alcool metilic	D-Galactoză	L-Arabinoză	Acid acetic
Coji de portocale	+197,5°	77,7	7,3	13,1	10,6	12,1
Lămii (produs tehnic)	+240,2°	94,2	10,0	1,57	6,95	0,24
Sfeclă de zahăr	+189,7°	78,1	6,8	9,4	11,3	8,5
Coacăze	+208,9°	78,5	10,1	—	—	—
Fragi	+210,0°	78,9	10,1	—	—	—

Din *Medicago sativa* a fost izolată o poliglucidă de tipul acidului pectic, care dă prin hidroliză L-ramnoză, L-arabinoză, D-galactoză, acid D-galacturonic, L-fucoză, 2-O-metil-L-fucoză, 2-O-metil-D-xiloză și oligomeri ai acidului D-galacturonic (G. O. Aspinall și R. S. Fanshawa, 1961).

Din algele verzi *Netella translucens* a fost izolat un acid pectic neesterificat, care a dat prin hidroliză, în afară de acid galacturonic, galactoză, arabinoză, xiloză și ramnoză în raport de 4 : 6 : 3 : 1 (D. M. W. Anderson și N. J. King, 1961).

Răspîndire în regnul vegetal. Materiile pectice se găsesc în aproape toate organele vegetale. Ele formează componentul principal al membranelor celulelor tinere din țesutul meristemic și al lamelei de mijloc din celulele mature. Bogate în materii pectice sînt rădăcinile multor plante și fructele cărnoase, constituind cîte o dată aproape jumătate din materia uscată. Se găsesc materii pectice în cantitate mai mare în măduva plantelor anuale, de exemplu în măduva de floarea-soarelui 30—40% și în receptaculele de floarea-soarelui uscate la aer, 23—24%, cît și în frunzele acestei plante, 19,7% (M. Ludtk, 1961). În cantitate mică apar materii pectice în lemnul arborilor și în fibrele de in și de cîneapă. Materiile pectice sînt secretate abundant din țesuturile vegetale rănite.

Date mai amănunțite asupra conținutului în materii pectice sînt prezentate în capitolul asupra compoziției chimice a principalelor plante de cultură (v. vol. III).

Rol fiziologic. Rolul fiziologic al materiilor pectice nu este încă complet elucidat. În membranele celulare embrionare, materiile pectice apar ca substanțe intermicelare care dau membranei soliditate mai mare. Ele par să joace de asemenea un rol în reglementarea permeabilității celulare.

Utilizări practice. Proprietatea pectinelor de a forma geluri cu zahăr în mediu acid joacă un rol important la prepararea gelurilor, gemurilor și marmeladelor din fructe. La prepararea acestor produse se utilizează câte o dată pectine izolate din materiale vegetale. 1 g pectină poate gelatiniza la pH 2,7–3,2 750 g soluție de zaharoză 68%.

Pectinele izolate din materiile vegetale se mai utilizează ca substanțe emulsionante la prepararea maionezelor și sosurilor, cât și la încheierea pastelor alimentare, cum sînt paste de pătlăgele roșii. Pectinele mai găsesc aplicații la prepararea cleiurilor.

Pectinele se izolează de obicei din reziduurile de la prelucrarea merelor, prin extragere cu apă caldă sau din fructele citrușilor („citrus pectine”), prin extragere cu H_2SO_4 diluat la cald. După uscare și pulverizare ele formează un praf albicios, care conține 30–60% pectine propriu-zise.

În procesul de fermentație putridă a cînepii în vederea obținerii fibrelor, joacă un rol important distrugerea pectinelor de către microorganisme. Fermentația tutunului este un proces enzimatic, în care pectinele din frunzele de tutun sînt de asemenea degradate.

GUME VEGETALE

Prin gume vegetale se înțeleg exsudate cleioase, de natură de obicei patogenă, cauzate de microorganisme sau de răniri, care apar mai frecvent în coaja arborilor și în fructe. Unele gume vegetale sînt ușor, altele mai greu sau chiar puțin solubile în apă. Soluțiile apoase sînt vîskoase și cleioase și formează ușor geluri. Gumele se deosebesc de rășini prin solubilitatea în alcool. De multe ori gumele vegetale se diferențiază greu de mucilagiile vegetale (v. mai jos).

Constituția gumelor vegetale nu este unitară și variază după originea lor. Prin hidroliza acidă totală, care are loc mai ușor decît la celuloză, dar mai greu decît la amidon, se obține un amestec format din pentoze, metilpentoze, hexoze și acizi hexuronic și metoxiuronic. Aceștia din urmă se găsesc de multe ori în gume sub formă de săruri de Ca, Mg sau K.

În tabela 15 sînt date ozele și derivații lor care au fost găsite în hidrolizatele unor gume, cât și raportul dintre ele.

În majoritatea cazurilor moleculele gumelor sînt ramificate. Catena principală este formată de cele mai multe ori din resturi de D-galactopiranoză cu legături 1,3 sau 1,6. În catena laterală se găsesc resturi de acid D-glucuronic sub formă de acid aldobiuronic cu D-galactoza sau D-manoza, apoi resturi de L-ramnopiranoză, L-arabopiranoză și D-xilopiranoză.

Pentru determinarea constituției gumelor vegetale se utilizează metoda „autohidrolizei”, prin care se înțelege o hidroliză blîndă realizată prin încălzire cu apă, care duce la o scindare a unităților structurale din

Tabela 15

Raportul dintre unitățile structurale ale unor gume vegetale

Originea gumei	L-Arabinoză	D-Xiloză	L-Ramnoză	D-Galactoză	D-Manoză	Acid D-glucuronic sau metoxiderivat
<i>Acacia cyanophylla</i>	2	0	5	11	0	5
Arabică	2	0	1	3	0	1
Cireșe	6	(3 %)	0	2	1	1
Migdal	4	2	0	3	0	1
Prune damascene	3	(3 %)	0	2	1	1
Prune ovate	7	1	0	6	0	2
Prune purpurii	3(?)	1(?)	0	3	0	1
Gale	+	0	+	+	0	+
Grape-fruits	+	0	0	+	0	+
Portocale	+	0	0	+	0	+
Cholla	+	0	+	+	0	acid D-galacturonic
Mesquite	D-arabinoză	0	0	+	0	acid D-galacturonic

catena laterală (resturile de acizi aldobiuronic, L-ramnoză, L-arabinoză etc.). Se obține astfel o degradare a moleculei în etape. Frațiunile nehidrolizabile prin autoliză se supun metilării și hidrolizei acide.

Determinări de greutate moleculară executate cu gume de origine diferită, în care s-a făcut uz de metoda ultracentrifugării și a presiunii osmotice au dat valori între 200 000—300 000 (H. B. Oakley, 1935/37; S. Săverborn, 1944).

Cele mai bine studiate gume vegetale sînt cele din arbori din regiunile calde și din fructe cu simburii tari.

Guma arabică se obține din diferite specii de *Acacia*, ca Verek, fistula, Senegal etc., în urma rănirii cojii. Guma se scurge sub forma unui suc gros care se întărește la aer. Preparatele comerciale poartă nume diferite, ca guma de Cordofan, Gedda, Gezireh, Senegal etc. Gume de acest fel erau cunoscute încă de către popoarele din antichitate; vechii Egipteni le utilizau îndeosebi la prepararea vopselelor.

Guma arabică se solvă ușor în apă. După originea gumei soluțiile apoase sînt levogire sau dextrogire, ceea ce constituie o primă dovadă de neomogenitate în compoziție. În stare solidă guma arabică pură se prezintă ca o masă transparentă incoloră; preparatele impure sînt galbene sau galben-roșcate.

Prin hidroliza totală a gumei arabice se obține L-ramnoză, L-arabinoză, D-galactoză și acid D-glucuronic în raportul arătat în tabela 15.

Soluția apoasă a gumei arabice are reacție acidă, ceea ce determină autohidroliză prin fierbere. Aceasta duce la eliberarea L-ramnopiranozei, L-arabofuranozei și a diglucidei 3-[β -D-galactopiranozil]-L-arabopiranoza (F. Smith, 1939) (v. diglucide).

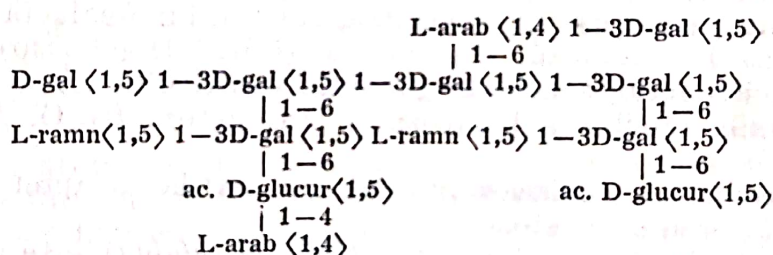
În urma separării acestor componenți rămîne un fragment [macro-molecular numit acid arabic, care dă prin hidroliză cu acizi minerali un amestec format din D-galactopiranoză, acid D-galacturonic, acidul

aldobiuronic 6- $[\beta$ -D-glucuronopiranozil]-D-galactopiranoză (W. N. Harworth și colab., 1931) și diglucida 3- $[\beta$ -D-galactopiranozil]-D-galactopiranoză (I. Jackson și F. Smith, 1940) (v. diglucide).

Importante pentru cunoașterea structurii gumei arabice au fost de asemenea cercetările asupra produșilor de hidroliză ai gumei arabice metilate (W. N. Harworth și E. L. Hirst, 1932, 1942). Prin hidroliza totală a derivatului metilat s-au obținut: 2,5-di-O-metil-L-arabofuranoză, 2,3,5-tri-O-metil-L-arabofuranoză, 2,3,4-tri-O-metil-L-ramnofuranoză, 2,3-di-O-metil-D-galactopiranoză, 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranoză, acid 2,3-di-O-metil-D-glucuronic și acid 2,3,4-tri-O-metil-D-glucuronic. Acidul arabic metilat a dat prin hidroliză 2,4-di-O-metil-D-galactopiranoză, 2,3,4-tri-O-metil-D-galactopiranoză, 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranoză și acid 2,3,4-tri-O-metil-D-glucuronic în raportul de 2:5:1:3.

Alte informații asupra structurii gumei arabice s-au mai obținut prin cercetarea produșilor de degradare cu acid periodic (R. T. Dillon și colab., 1953/54).

Din toate aceste date s-au putut trage următoarele concluzii asupra structurii probabile a gumei arabice: catena principală este formată din resturi de D-galactopiranoză cu legături 1,3- β -glicozidice, de care sînt legate catene laterale, formate din celelalte unități participante



Gumă arabică (formulă probabilă)

Cercetări recente indică că unele din resturile de L-ramnopiranoză sînt legate glicozidic de C₄ al resturilor de acid D-glucuronic (G. D. Aspinall și colab., 1963).

Datorită proprietății de a da soluții vîscoase, guma arabică găsește numeroase întrebunțări ca material de lipit și ca apret în industria textilă, artele grafice, fabricarea cernelii, legătorii, farmacie etc. Soluții de gumă arabică purificate electroosmotice pot înlocui parțial sângele (R. Ueki, 1924). Unele popoare din Africa utilizează guma arabică în alimentație.

Guma arabică se poate identifica datorită impurificării ei cu peroxidază, prin reacții de culoare caracteristice (A. Laursen, 1932).

Gumele din *Acacia cyanophylla* dau prin hidroliză L-ramnoză, L-arabinoză, D-galactoză și acid D-galacturonic în raportul arătat în tabela 15. Prin autohidroliză se obține ca și în cazul acidului arabic acidul aldobiuronic 6- $[\beta$ -D-glucuropiranozil]-D-galactopiranoză (A. J. Charlson și colab., 1955).

Prin hidroliza gumei din *Acacia catechu* cu H_2SO_4 10% s-a obținut 6- β -D-glucuronozil-D-galactoza. Hidroliza gumei metilate a dat :

- 1 mol 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galactopiranoză
- 1 mol 2,3,4-tri-O-metil-D-galactopiranoză
- 2 moli 4,6-di-O-metil-D-galactopiranoză

(R. K. Hulyalkar și colab., 1959).

Guma de mesquite este un produs de exsudație al arbustului mexican *Prosopis inermis*. Structura ei este asemănătoare celei a gumei arabice. Prin hidroliză în etape se scindează mai întâi resturi de L-arabofuranoză și apoi de D-galactopiranoză (E. Anderson și L. Otis, 1930). Prin hidroliză totală se obține și acid metoxi-D-glucuronic. Hidroliza derivatului metilat duce la aceiași produși ca la hidroliza gumei arabice metilate (E. V. White, 1946/47).

Guma tragent, produs de exsudație al arbustului *Astragalus gumifer* și a altor soiuri de *Astragalus*, este o poliglucidă neunitară. O parte insolubilă în apă, numită **bassorina**, are o constituție asemănătoare materiilor pectice, iar altă parte solubilă, numită **tragacantina** este formată din părți aproximativ echimoleculare de resturi de L-arabinoză și acid D-galacturonic (A. G. Norman, 1931). Prin autohidroliză se scindează o parte din resturile de L-arabinoză. Din rezultatele obținute la hidroliza derivatului metilat se deduce existența unor ramificații în moleculă.

Mai nou s-au găsit în guma tragent arabino-galactani care dau prin hidroliză L-arabinoză, D-galactoza și acid D-galacturonic, cât și o altă poliglucidă numită acid tragacantic constituită din resturi de acid D-galacturonic, D-xiloza, L-fucoza și D-galactoza (G. O. Aspinall și J. Baillie, 1963).

Tragacantina se utilizează în industria textilă ca apret, în industria farmaceutică, cosmetică etc.

Guma cholla, din *Cholla cactus* (*Opuntia fulgida*), este parțial (40%) solubilă în apă. Prin hidroliză se obține L-arabinoză, L-ramnoza, D-galactoza și acid D-galacturonic (L. Lands și R. Klaas, 1929).

Gumele din *Khaya grandifolia* din Africa de vest sînt constituite din resturi de L-ramnoza, D-galactoza, acid D-galacturonic, acid 4-O-metil-D-glucuronic și urme de L-arabinoză. Prin autohidroliză se obțin doi acizi aldobiuronici 2-[-D-galacturopiranozil]-L-ramnoza și 4-[4-O-metil-D-glucuropiranozil]-D-galactopiranoza și un acid aldotriuronic 2-[-D-galacturopiranozil]-4-[L-ramnopiranozil]-D-galactopiranoza (G. O. Aspinall și colab., 1956).

Guma de Myrrha (*Commiphora myrrha* și alte sp.) dă prin hidroliză L-arabinoză, D-galactoza și acid 4-O-metil-D-glucuronic. În autohidrolizate au fost găsiți acizi aldobiuronici neprecizați și o serie de oligoglucide superioare (J. K. Jones și J. R. Nunn, 1955).

Prin autohidroliza gumei din *Spondias cytherea* se obțin 7 oligoglucide, dintre care în cantitate mai mare 3-[- β -L-arabopiranozil]-L-arabopiranoza (formula v. diglucide, p. 93) (P. Andrews și J. K. N. Jones, 1954).

În hidrolizatul gumelor de *Albizzia zygia* au fost găsite : L-arabinoza, D-manoza, D-galactoza, L-ramnoza, acid D-glucuronic, acid 4-O-

metil-glucuronic, 3-O- β -D-galactopiranozil-L-arabinoză, 3-O- β -D-galactopiranozil-D-galactoză, 6-O- β -D-galactopiranozil-D-galactoză, 4-O- α -[4-O-metil-D-galactopiranozil]-D-galactoză și 2-O- β -D-glucopiranuronozil-D-manoză (D. W. Drummond și E. Percival, 1961).

Gumele obținute din *Virgilia oroboides* sînt formate în primul rînd din resturi de L-arabinoză unite prin legături α -1-5 și α -1-3. În aceste gume s-au mai găsit resturi de D-xiloză, D-manoză, D-galactoză, acid D-glucuronic și acid 4-O-metil-D-glucuronic (F. Smith și A. M. Stephan, 1961/62).

Din gumele scoarței de *Cochlospermum gossypium* a fost izolată o poliglucidă formată din resturi de acid D-galacturonic și resturi terminale de acid D-glucuronic (G. O. Aspinall și colab., 1962).

Din *Acacia seyal* au fost izolate gume care conțin 12,5–15,3% acid D-glucuronic (D. M. W. Anderson și M. A. Herbich, 1963).

Prin hidroliza gumei din *Acacia sundra* s-au obținut L-ramnoză, L-arabinoză, D-galactoză și cantități mici de xiloză (A. N. Shrivastava, 1962).

Gumele fructelor cu simburii tari se deosebesc de cele de tipul gumei arabice prin conținutul în D-xiloză și în unele cazuri și în D-manoză și prin lipsa L-ramnozei. Cele mai bine studiate sînt gumele de cireșe și de pruni (C. L. Butler și L. H. Cretcher, 1931; E. L. Hirst și J. K. N. Jones, 1938-1948; L. Hough și J. B. Pridham, 1959).

Prin autohidroliza gumei de Damson din *Prunus inisitia* (prune damascene) se separă mai întîi L-arabofuranoză, iar prin hidroliză mai avansată se obține acidul aldobiuronic 2-[β -D-glucuronopiranozil]-D-manopiranoză (v. diglucide, p. 107).

Structura moleculei ramificate a gumei de Damson este și mai complexă decît aceea a gumei arabice. Aceasta rezultă din faptul că la hidroliza derivatului metilat al gumei (A) și a derivatului metilat al fracțiunii rămase după detașarea resturilor de L-arabinoză (B) se obțin următorii produși de hidroliză (în paranteză raporturile molare):

A	B
2,3-di-O-metil-L-arabinoză (4)	2,4-di-O-metil-D-galactoză (1)
2,3,5-tri-O-metil-L-arabinoză (8)	2,4,6-tri-O-metil-D-galactoză (1)
2-O-metil-D-galactoză (1)	2,3,4,6-tetra-O-metil-D-galac-
4-O-metil-D-galactoză (1)	toză (1)
2,4-di-O-metil-D-galactoză (3)	acid 2,3-di-O-metil-D-glucuronic
2,4,6-tri-O-metil-D-galactoză (8)	(1)
acid 2,3-di-O-metil-D-glucuronic	acid 2,3,4-tri-O-metil-D-glucuro-
(2)	nic (1)
acid 2,3,4-tri-O-metil-D-glucuronic (2)	2,3,4-tri-O-metil-D-xiloză (1/6)
cantități mici de derivați O-metilați ai D-manozei și D-xilozei.	

Acești produși de hidroliză se obțin în general și la hidroliza derivaților metilați ai celorlalte gume din fructele cu simburii tari.

Acidul 4-O-metil-D-glucuronic a fost găsit printre produșii de hidroliză ai gumelor din bacteriile *Rhizobium* din nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor (B. V. Humphery, 1959).

Gumele din *Khaya senegalensis* conțin două componente poliglucidice, care dau prin hidroliză parțială un amestec de acizi aldobiuronic, format în primul rând din acid 2-L-ramno-D-galactopiranoziluronic și 4-[4-O-metilglucuropiranozil]-D-galactoza (G. O. Aspinall și colab., 1960). Gumele din *Anogeissus schimperi* conțin resturi de L-arabinoză, D-xiloză, D-galactoza, D-manoză și acid D-glucuronic (G. O. Aspinall și T. B. Christensen, 1961).

În gumele de diferită proveniență au fost găsite cantități mici de tiamină (vitamină B₁) și lactoflavină (vitamină B₂) (R. Broker și J. V. Bhat, 1953).

Din cauza costului ridicat al multor gume vegetale cu aplicații practice, s-a încercat în timpul din urmă obținerea de poliglucide cu proprietăți asemănătoare gumelor naturale, prin modificări aduse în structura amidonului și a celulozei (L. Whistler, 1958—1961).

MUCILAGII VEGETALE

Mucilagiile vegetale sînt poliglucide înrudite prin structura lor cu gumele vegetale, constituind componente inter- și intracelulare răspîndite în majoritatea organelor vegetale. De multe ori o separare netă a mucilagiilor vegetale de gumele vegetale nu este posibilă.

Mucilagiile vegetale se obțin din materialul vegetal prin extragere cu apă și precipitare cu alcool sau cu sulfat de amoniu. Ca și gumele vegetale ele formează cu apa soluții vîscoase și cleioase. Solubilitatea mucilagiilor în apă variază cu originea lor, permițînd o diferențiere în ușor și greu solubile.

Structura mucilagiilor diferă de asemenea după originea lor. Majoritatea mucilagiilor dau prin hidroliză totală pentoze și metilpentoze, ca L-arabinoză și L-ramnoză, hexoze, ca D-galactoza, D-glucoză și D-fructoză și acizi uronici sau metoxiuronic, ca acid D-galacturonic și metoxi-D-galacturonic. În cazuri excepționale a fost găsită L-galactoza (v. mucilagiile din semințe de in și din algele marine, p. 199). În unele mucilagii nu au putut fi identificați acizii uronici. Este probabil că multe mucilagii reprezintă amestecuri de poliglucide cu și fără acizi uronici.

Prin hidroliza mucilagiilor din semințele de in au fost obținute L-ramnoza, D-xiloza, L-galactoza și acidul D-galacturonic (E. Anderson și M. J. Lowe, 1939, 1947). Prin hidroliza parțială a acestor mucilagii și a acelora din coaja de *Ulmus fulva* a fost izolat acidul aldobiuronic 2-[D-galacturonopiranozil]-L-ramnoza (H. S. Tipson și colab., 1939; R. S. Gill și colab., 1939).

Mucilagiile din semințele de *Plantago lanceolata* conțin 72% resturi de D-xiloză, 15% resturi de D-galactoza și acizi uronici și 11% resturi ale unei metilpentoze. Resturile de D-xiloză sînt unite prin legături 1,2-β-glicozidice. Molecula este superior ramificată (J. Mulian și E. G. V. Percival, 1940). În mucilagiile de *Plantago psyllium* au fost găsite prin hidroliză L-arabinoză, D-xiloză și acid D-galacturonic (E. Anderson și M. Fireman, 1935).

În mucilagiile din semințele de lucernă nu au putut fi găsite prin hidroliză decît 2 părți D-galactoză și 1 parte D-manoză (E. L. Hirst, 1942).

În mucilagiile din *Gloiopeltis furcata* resturile de 3,6-anhidro-L-galactoză sînt legate în poziția 4 de resturile de β -galactopiranoză (S. Hirase și colab., 1959).

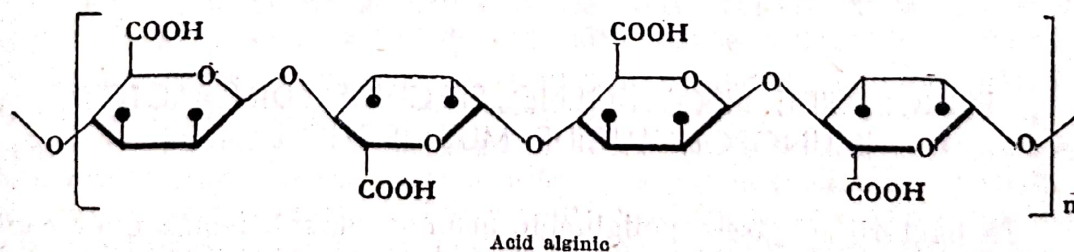
Unele mucilagii, numite celuloz-mucilagii, separă prin hidroliză poliglucide care se aseamănă cu celuloza. Astfel de mucilagii au fost izolate din *Tubera salep* (E. Fischer și J. Hirschberg, 1889) din sîmburii de gutui, *Cydonia vulgaris* (A. G. Renfrew și L. H. Cretcher, 1932) și din semințele muștarului alb, *Sinapis alba* (K. Bailey și F. W. Norris, 1932). Aceste mucilagii solubile, cu caracter acid, separă la fierbere cu acid sulfuric o poliglucidă insolubilă asemănătoare celulozei, în cantitate de 30—45%. Din mucilagiile de *Tubera salep* se izolează salep-mananul (v. p. 164).

Mucilagiile din algele marine constituie amestecuri de poliglucide care dau prin hidroliză D-galactoză, L-galactoză, 3,6-anhidro-D-galactoză și acid sulfuric. Una din aceste poliglucide mai bine studiate este carageenul (v. p. 174). Prin hidroliză menajată a putut fi izolat din mucilagiile din *Chondrus ocellatus* diglucida carobioza (v. p. 90).

În algele roșii *Chondrus crispus* și în alte alge roșii a fost găsit un amestec de poliglucide, care a fost numit caragenină, format din fracțiunile α , λ și încă o altă fracțiune. Caragenina α este constituită din resturi de 3,6-anhidrogalactoză și galactozo-4-sulfat, iar caragenina λ din resturi de α -1,3-poligalacto-sulfat (D. A. Rees, 1961).

Prin hidroliza mucilagiilor din algele verzi *Ulva lactuca* și *Cladophora rupestris* s-au obținut cantități mai mari de L-ramnoză alături de hexoze, pentoze și acizi uronici (J. W. E. Brading și colab., 1954; E. Percival și colab., 1957).

Din alge marine brune a fost izolat pentru prima dată de I. Stanford (1883) un mucilagiu intercelular, numit acid alginic. Această poliglucidă este rezistentă la hidroliză. Derivatul metilat dă prin hidroliză acidă mai energetică acid 2,3-di-O-metil-D-manuronic (E. L. Hirst și colab., 1939). Rotația specifică $[\alpha]_D^{20} = -139^\circ$ indică existența unor legături β -glicozidice. Molecula acidului alginic pare să fie deci formată din resturi de acid D-manuronic legate 1,4- β -glicozidic, conform

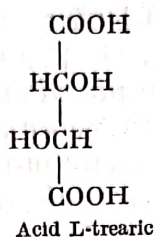


În alge acidul alginic se găsește sub formă de săruri de Ca sau Mg.

Cercetări mai noi indică pentru acidul alginic o structură mai complicată, întrucît prin analiza cromatografică a produșilor de hidroliză ai

unor preparate de proveniență diferită s-au găsit întotdeauna și cantități mici de acid L-guluronic (E. H. Fischer și colab., 1955; D. W. Drummond și colab., 1958; R. L. Whister și K. W. Kirley, 1959; A. Hang, 1959; R. Springer și L. Middendorf, 1961; E. L. Hirst și colab., 1963).

Resturile de acid L-guluronic sînt unite prin legături 1,4, dovedit prin izolarea acidului L-treareic din hidrolizatele de acid alginic care a fost

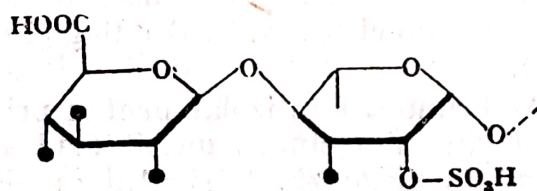


oxidat cu acid periodic și apoi cu brom (D. W. Drummond și colab., 1962).

Se cunosc produși de acetilare a acidului alginic (R. G. Schweiger, 1962).

Principala unitate structurală a mucilagiilor din algele marine *Porphyra umbilicalis* este probabil L-galactozo-6-sulfatul (J. R. Turvey și D. A. Rees, 1961).

Din algele marine verzi *Enteromorpha compressa* a fost izolată o poliglucidă solubilă în apă, care conține ca unități structurale 4-O-glucuronopiranozil-L-ramnozo-2-sulfat (J. P. Mc Kinnell și E. Percival, 1962).



4-O-Glucuronopiranozil-L-ramnozo-2-sulfat

Datorită conținutului lor în pentoze, mucilagiile vegetale pot fi identificate prin reacția de culoare violetă sau albastră pe care o dau cu HCl concentrat și orcină.

POLIGLUCIDE NEOMOGENE „SPECIFICE” DIN BACTERII. IMUNOPOLIGLUCIDE. MUCOPOLIGLUCIDE

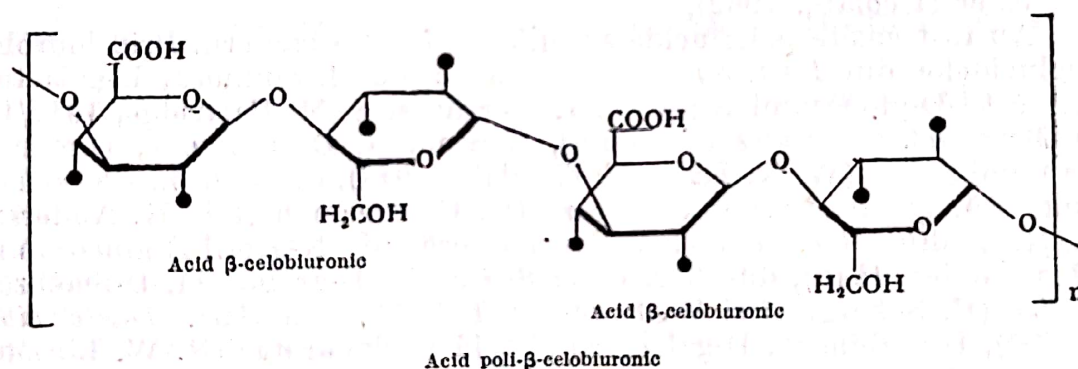
În bacterii se găsesc poliglucide neomogene sub forma unor combinații moleculare cu un suport de cele mai multe ori de natură proteică. Astfel de combinații, numite mucopoliglucide (p. 202), în care predomină caracterul poliglucidic se întâlnesc în regnul vegetal în primul rînd în microorganisme. Cele mai bine cunoscute sînt mucopoliglucidele din bacterii. Poliglucidele din mucopoliglucidele bacteriene determină specificitatea

imunologică a diferitelor bacterii și sînt denumite din această cauză poliglucide „specifice”. În unire cu o proteidă sau mai rar cu fosfolipide ele au proprietăți antigene, adică determină apariția de anticorpi în organismul animal, fiind astfel de mare importanță pentru imunologie. Proprietatea de a forma cu proteidele combinații moleculare labile determină caracterul de „haptenă” a acestor poliglucide.

Este probabil că proprietățile antigenice ale poliglucidelor specifice se datoresc unirii lor cu nucleoproteide sau cu acizi nucleici (A. N. Belozerschi și colab., 1948).

Separate de suportul proteic și purificate, poliglucidele microbiene se prezintă ca o pulbere incoloră, amorfă, care se solvă ușor în apă.

Cele mai bine studiate poliglucide „specifice” sînt cele din substanța capsulară a pneumococilor (O. T. Avery și colab., 1917—1933), în primul rînd cele de tipul III (W. F. Goebel și colab., 1927—1941). Prin hidroliză parțială a acestor poliglucide se obține acidul aldobiuronic 4- $[\beta$ -D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza, numit acidul β -celobiuronic (v. p. 108). Hidroliza derivatului metilat duce la acizii 2,3,6-tri-O-metil-D-gluconic și 2,3,4-tri-O-metil-D-glucuronic. Din aceste date se deduce că molecula este formată din resturi de acid β -celobiuronic, unite prin legături 1,3- β -glicozidice, conform



Pentru acidul poli- β -celobiuronic au fost găsite greutatea moleculară între 1 000 și 5 600.

Poliglucidele din pneumococii de tipul VIII conțin de asemenea resturi de acid β -celobiuronic de care sînt legate resturi de D-glucoză.

Printre produșii de hidroliză ai poliglucidelor pneumococilor de alte tipuri, mai puțin studiate, se găsesc D-glucosa, D-galactosa, L-ramnoza, acidul D-glucuronic, acidul D-galacturonic și ca o caracteristică specială N-acetil-D-glucosamina sau o altă N-acetil-hexozamină. Poliglucidele tipului IV se caracterizează prin conținutul cel mai ridicat în azot și par a fi constituite analog chitinei (p. 175) exclusiv din aminohexoze acetilate. Poliglucidele din pneumococii de tipul XXVIII și XXXII conțin și cantități mai mari de fosfor.

Mai recent s-a putut arăta că în poliglucidele specifice din *Pneumococcus* resturile de monoglucide sau derivați sînt unite prin legături 1—3,

$$\text{Tip II} \quad \left[-\underset{\begin{array}{c} | \\ 6 \\ | \\ 1 \\ \alpha\text{-D-gluc} \end{array}}{\text{L-ram-(1}\rightarrow\text{3)-L-ram-(1}\rightarrow\text{4)-D-gluc-(1}\rightarrow\text{3)-L-ram-(1}\rightarrow\text{4)-D-gluc-}} \right]_n$$

Tip IV $\left[\text{-2)-}\alpha\text{-D-gal-(1-3)-}\alpha\text{-D-gluc-(1-3)-}\alpha\text{-L-ran-(1-3)-D sau L-adon 1 sau 2-O-P-O-} \right]$

Tip VI $\left[-\alpha\text{-D-gal-(1-3)-D-gluc-(1-3)-L-ran-(1-3)-adon-1(5)\text{-OPO(OH)O-} \right]_n$

Între conținutul în hexozamine și virulența microbilor față de om pare să existe o corelație (L. C. Victorova și colab., 1939; A. Stepanov, A. Cuzin și colab., 1940).

Au fost găsite poliglucide specifice și în alte bacterii. Prin hidroliza poliglucidelor din *Bact. dysenteriae* s-au obținut L-ramnoză, D-galactoză și N-acetil-D-glucozamină (W. T. I. Morgan și S. M. Partridge, 1940/48), din *Mycobact. tuberculosis* (human), L-ramnoză, D-arabinoză, D-manoză și aminohexoze (W. N. Haworth și colab., 1948), din *Salmonella typhosa*, D-manoză, D-galactoză și D-glucoză (G. G. Freeman și T. H. Anderson, 1941/42), din *Bac. anthrax*, D-galactoză și N-acetil-D-glucozamină (G. Ivanovics, 1940), din *Bac. Calmette-Guérin*, D-arabinoză, D-manoză și inozitol (E. Schargraff și W. Schaefer, 1935/36), din *Bact. cholera vibrio* (W 080), D-arabinoză, D-galactoză și acid D-glucuronic (R. W. Linton și colab., 1934) etc.

În pereții celulari de *Bacillus subtilis* a fost găsită o mucopoliglicidă, a cărei componentă poliglicidică numită acid teichuronic, conține părți echimoleculare de N-acetil-galactozamină și acid glucuronic, acesta din urmă fiind cel puțin în parte legat de C₃ al aminoglicidei (E. Janczura și colab., 1961).

Mucopoliglucidele din *Abutilon striatum* și *pictum* dau prin hidroliză aminoacizi, pentoze și acizi uronici (V. L. Rijkov și N. A. Terehova, 1957).

Prin hidroliza poliglucidelor extracelulare produse de *Xanthomonas oryzae* s-au obținut D-glucoză, D-manoză și acid D-glucuronic (A. Misaki și colab., 1962).

Poliglucide cu proprietăți serologice asemănătoare cu cele din bacteriile patogene au fost izolate în cantități mici și din *plante superioare*, de exemplu din guma arabică (M. Heidelberg și colab., 1929), din materiile

pectice (H. Rotschild, 1939) și chiar din zahărul comercial (I. M. Neill și colab., 1939).

Poliglucidele produse de bacteriile din sol par să aibă importanță pentru regimul de umezeală din sol (W. N. Haworth și colab., 1946).

Poliglucidele specifice din capsulele pneumococilor nu sînt hidrolizate de către carbohidrazele de origine vegetală și animală. Numai din sol au putut fi izolate bacterii care dispun de enzime strict specifice care hidrolizează poliglucidele specifice din pneumococi (R. I. Dubos, 1939).

Pentru separarea poliglucidelor specifice de suportul proteic și fosfolipidic servesc anumiți solvenți ca formamida, fenolul, glicolul etc. Separări se pot obține și prin metode hidrolitice.

Au fost preparate prin sinteză numeroase combinații formate din glucide și protide și cercetate din punct de vedere imunologic (F. Micheel și colab., 1942—1952). S-au sintetizat în același scop și combinații între aminoglucide și polipeptide, cum sînt poli-L-lizina și poli-DL-lizil-L-tirozina (F. Micheel și H. L. Hülsmann, 1960). În sfîrșit s-au obținut prin sinteză și iminopoliglucide asemănătoare celor naturale (O. Westphal și colab., 1951, 1961).

Răspîndirea, rolul fiziologic și importanța practică a poliglucidelor au fost arătate de la caz la caz la diferitele poliglucide.

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE A POLIGLUCIDELOR

Extracția și izolarea poliglucidelor se bazează pe solubilizare și precipitare fracționată. Pentru solubilizare se folosesc după natura poliglucidei apă, solvenți organici, amestecuri de solvenți și medii apoase cu pH-uri diferite. Extragerea și izolarea în stare pură, în forma nativă, întîmpină de multe ori dificultăți.

Amidonul este una din puținele poliglucide care se poate identifica ușor datorită colorației caracteristice pe care o dă cu iodul (v. p. 147). Dozarea amidonului se poate face gravimetric în cazul cînd extracția și separarea au fost selective, polarimetric sau prin determinarea puterii reducătoare a D-glucosei obținute prin hidroliză acidă sau enzimatică. Pentru determinări exacte este necesară o purificare a amidonului pe baza formării produsului de incluziune amidon-iod, care prin desfacere pune în libertate amidon în stare pură.

Celuloza se dozează gravimetric, de obicei după separare de alte substanțe pe baza rezistenței ei față de agenții chimici. Se obține prin tratarea materialului vegetal cu acizi, baze și alți reactivi un reziduu format din celuloză impurificată cu alte substanțe rezistente, numit „celuloză brută”. Ca reactivi solubilizanți se folosesc H_2SO_4 1,25 % și KOH 1,25 % (metoda Henneberg-Stohmann) sau acid acetic, acid azotic și acid tricloracetic (metoda Scharrer-Kurschner). Celuloza se mai poate doza prin dizolvare în reactivul Schweizer și reprecipitare prin acidulare cu HCl (metoda Charpentier și colab., 1924).

Fructanii se extrag de obicei cu apă fierbinte din materialul tratat în prealabil cu alcool 80 % pentru îndepărtarea glucidelor cu greutate

moleculară mai mică. Pentru recunoaștere se supune fructanul hidrolizei și se identifică D-fructoza cu o reacție specifică (v. p. 120). Determinarea cantitativă se face de obicei tot prin hidroliză și dozarea D-fructozei (v. p. 122).

Pectinele se extrag cu apă și se precipită cu alcool, acetonă sau apă de var. Pentru recunoaștere se supun hidrolizei și se identifică acidul D-galacturonic cu un reactiv potrivit, de exemplu prin culoarea roșie pe care o dă cu acetatul de plumb (reacția F. Ehrlich, 1925). Dozarea se poate face prin precipitarea acidului poli-D-galacturonic cu CaCl_2 , după prealabila saponificare (M. H. Carré și D. Haynes, 1922) sau prin descompunerea acidului D-galacturonic obținut prin hidroliza totală a pectinei și măsurarea volumetrică a bioxidului de carbon (L. Tollens și colab., 1907; D. R. Nanji și colab., 1925).

Alte date asupra principiilor de extragere și analiză a poliglucidelor se găsesc la descrierea diferiților reprezentanți.

PROTIDE

Protidele constituie o familie numeroasă de substanțe organice de covârșitoare importanță fiziologică, universal răspândite în toate organismele vii, inferioare și superioare.

Protidele sînt substanțe cel puțin cuaternare, formate din C, N, O și H. Azotul este un element de bază în constituția protidelor, la care participă cu 15—19%. Numeroase protide cu rol fiziologic important mai conțin S și P, unele și metale ca Fe, Mg, Mn, Cu etc.

Protidele cuprind substanțe simple, cu greutate moleculară mică, pînă la substanțe macromoleculare, cu greutăți moleculare foarte mari. Protidele macromoleculare constituie substanțele de bază din nucleeele celulare și din protoplasmă, cele mai importante componente vitale ale celulelor. Protide se găsesc însă și în toate lichidele și umorile din organismele vii, îndeplinind aici funcțiuni hotărîtoare în fenomenele vitale.

Rolul fiziologic important al protidelor superioare a fost recunoscut încă de mult, de la începuturile chimiei moderne, de către Lavoisier, Liebig, Engels și alții. G. T. Mulder (1838) a propus pentru substanțele din această familie, care erau cunoscute în acel timp, numele de proteine, de la cuvîntul elin πρωτεος = primul, adică substanțe de primă importanță fiziologică.

Biochimia modernă a arătat că printre protidele macromoleculare se găsesc substanțe care reprezintă o formă superioară de organizare a materiei, care este animată de un dinamism excepțional și este capabilă de evoluție. După A. V. Blagoveșcenski (1950) problema apariției unităților sistemice noi la plante s-ar părea că poate fi redusă în ultima analiză la problema pur chimică a evoluției substanțelor proteice și, conexată cu aceasta, și a altor substanțe, care intră în compoziția nucleelor celulare și a protoplasmei.

De aceea în toate problemele legate de viața vegetală și animală protidele ocupă un loc de frunte.

Conținutul plantelor în protide variază mult, de la organ la organ și de la specie la specie, fiind cuprins între 2 și 35 % din substanța uscată. Organele vegetale cele mai bogate în protide sînt semințele.

Protidele vegetale joacă alături de glucide și lipide un rol fundamental în alimentația omului și a animalelor.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ GENERALĂ

Azotul din protide este de natură aminică. Protidele simple au caracteristicile unor amine primare, cu una sau mai multe grupări —NH_2 grefate pe un radical alături de una sau mai multe grupări funcționale carboxil.

Protidele superioare iau naștere prin cuplarea între ele — cu eliminare de apă — a unui număr mai mic sau mai mare de protide simple.

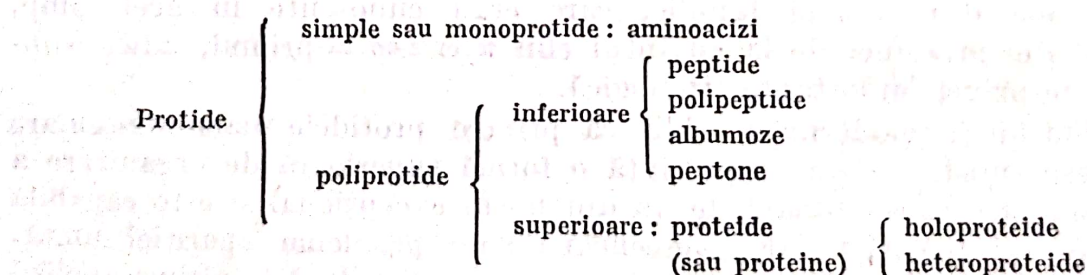
CLASIFICARE GENERALĂ

Protidele cuprind două mari grupe de substanțe : protidele simple sau monoprotidele (aminoacizii) și poliprotidele.

Din grupul protidelor simple fac parte substanțele organice simple, numite aminoacizi sau acizi aminați.

Poliprotidele se împart la rîndul lor în două subgrupe : poliprotide inferioare și superioare. Cele inferioare cuprind familiile peptidelor, polipeptidelor, peptonelor și albumozelor. Polipeptidele superioare cuprind familia proteidelor, care se subdivide în holoproteide și heteroproteide.

Se obține astfel următorul tablou al clasificării generale a protidelor :



Se observă o analogie principală între structura generală a glucidelor și aceea a protidelor. Din glucidele simple iau naștere prin cuplare cu eliminare de apă poliglucidele. În mod analog se formează din protidele simple poliprotidele.

PROTIDE SIMPLE: AMINOACIZI (ACIZI AMINAȚI) ȘI DERIVAȚII LOR APROPIAȚI

În toate organele plantelor există aminoacizi (acizi aminați) ca elemente de structură ale poliprotidelor. Din poliprotide, aminoacizii se pot elibera prin hidroliză totală. În numeroase organe vegetale se găsesc și aminoacizi în stare liberă. Unii din aminoacizii liberi nu fac parte din elementele de construcție ale proteidelor.

Se cunosc de asemenea aminoacizi obținuți prin sinteză, care nu apar în organismele vii. În cele ce urmează vor fi tratați numai aminoacizii și derivații lor apropiați care au fost găsiți în natură liberi și în poliprotide. Derivații mai îndepărtați ai aminoacizilor, cum sînt de exemplu unele amine, unii alcaloizi etc., vor fi descriși în cadrul substanțelor respective.

Întrucît studiul mai amănunțit al sintezelor și al proprietăților aminoacizilor aparține chimiei organice generale, vor fi aprofundate aici numai acele aspecte din chimia aminoacizilor care stau în legătură cu rolul lor biochimic.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ ȘI CLASIFICARE

Aminoacizii sînt funcțiuni mixte, care dispun în moleculă de grupările amino, $-\text{NH}_2$, cu caracter bazic și carboxil, $-\text{COOH}$, cu caracter acid, corespunzător formulei generale $\text{R} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$. Radicalul, R, poate avea

caracter alifatic, aromatic sau heterociclic. Grupările amino și carboxil pot fi reprezentate o singură dată sau de mai multe ori în molecula aminoacidului. În unii aminoacizi azotul se găsește sub formă iminică.

În majoritatea aminoacizilor naturali grupările $-\text{NH}_2$ și $-\text{COOH}$ sînt așezate în poziția α , ei sînt deci α -aminoacizi. Se cunosc însă și β și γ aminoacizi naturali. Unii aminoacizi naturali conțin pe lîngă C, H, N, O și S, J sau Se.

Aminoacizii care dispun în moleculă de același număr de grupări $-\text{NH}_2$ și $-\text{COOH}$ sînt substanțe cu caracter neutru. Din cauza disocierii mai puternice a grupării $-\text{COOH}$ în comparație cu gruparea $-\text{NH}_2$, soluțiile acestor aminoacizi sînt slab acide. Cînd numărul grupărilor $-\text{COOH}$ întrece pe cel al grupărilor $-\text{NH}_2$ sau invers, aminoacidul are un caracter acid sau bazic.

După structura chimică și după caracterul neutru, acid sau bazic, aminoacizii se pot clasifica precum urmează:

I. Aminoacizi cu caracter neutru (monoamino-monocarboxilici).

1. Seria aciclică (alifatică)
 - a) Aminoacizi nesulfurați
 - b) Aminoacizi sulfurați
2. Seria ciclică (aromatică)

- II. Aminoacizi cu caracter acid (monoamino-dicarboxilici), aciclici.
- III. Aminoacizi cu caracter bazic (diamino-monocarboxilici), aciclici.
- IV. Aminoacizi heterociclici.
- V. Iminoacizi.
- VI. Aminoacizi aromatici.

PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE

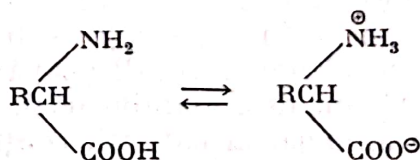
Aminoacizii sînt substanțe incolor, în majoritatea cazurilor frumos cristalizate. Mulți α -aminoacizi au un gust dulceag sau amărui-dulceag, care lipsește la β și γ -aminoacizi.

În apă cei mai mulți aminoacizi sînt ușor solubili, dar există și aminoacizi greu solubili ca L-cistina, L-lisina, L-tirosina. În solvenți organici aminoacizii sînt în general greu solubili sau insolubili, dar există și în această privință excepții, ca de exemplu L-prolina, care este solubilă în alcool.

În soluție apoasă moleculele aminoacizilor, respectiv amfionii sînt puternic hidratați. Cantități mici de electroliți măresc în general solubilitatea aminoacizilor în apă, în schimb electroliții — îndeosebi polivalenți — în concentrație mare micșorează solubilitatea lor (J. G. Kirkwood, 1934).

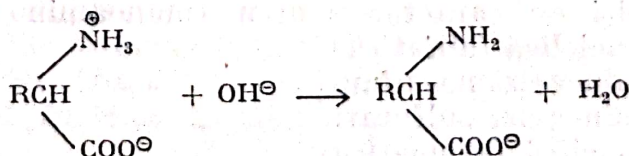
Aminoacizii sînt amfoliți, care se disociază în soluție apoasă atît ca acid, cît și ca bază, formînd prin compensare internă ioni dubli, numiți după propunerea lui N. Bjerrum (1923) amfioni (Zwitterionen) sau ioni dipolari. Existența amfionilor a fost dedusă din numeroase comportări fizice și chimice ale aminoacizilor și a fost dovedită cu certitudine prin cercetările asupra influențării curbelor de titrare ale aminoacizilor de către aldehida formică (L. I. Harris și Th. W. Birch, 1930), cît și prin spectrele Raman și prin spectrele în infraroșu.

Echilibrul dintre moleculele nedisociate de aminoacizi și ionii dipolari

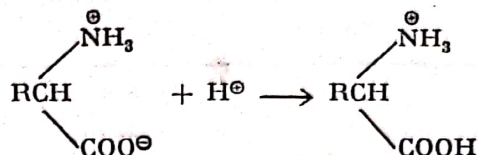


este deplasat în soluție apoasă aproape complet spre dreapta, deci spre ionii dipolari. Aminoacizii neutri au totuși caracterul unor electroliți foarte slabi din cauza coexistenței în amfioni a ionilor antagoniști, COO^- și NH_3^+ . Caracterul amfoter, acid și bazic, al aminoacizilor nu se evidențiază decît în prezența bazelor sau a acizilor.

De fapt în prezență de baze aminoacizii se comportă ca acizi, din cauza reacției ce are loc între ionii de hidroxil ai bazei și gruparea cationică a amfionilor



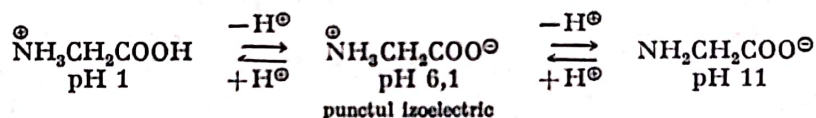
În mediu acid aminoacizii se comportă ca baze, datorită reacției dintre cationii de hidrogen ai acidului și gruparea anionică a amfionilor



Drept urmare aminoacizii neutri migrează în câmpul electric, în mediu bazic, datorită sarcinii lor negative, spre anod, iar în mediu acid, datorită sarcinii lor pozitive, spre catod. Proprietatea aminoacizilor de a reacționa atât cu ionii de hidroxil, cât și cu cei de hidrogen, permite utilizarea lor ca substanțe tampon.

Există o concentrație în ioni de hidrogen, caracteristică pentru fiecare aminoacid, inclusiv aminoacizii cu caracter acid și bazic, unde sînt prezenți în soluție amfioni, molecule neutre și un număr egal de cationi și anioni, cînd aminoacidul nu migrează în câmpul electric. Acest pH poartă numele de punct izoelectric.

În cazul glicocolului, spre exemplu, se găsesc dacă se trece de la o soluție acidă la una bazică, următorii ioni



Spectrele Raman ale aminoacizilor în soluție confirmă că în mediu bazic este ionizată gruparea carboxilică, în mediu acid cea aminică, iar la punctul izoelectric ambele grupări (J. T. Edsall, 1938).

În domeniul punctului izoelectric, sub formă de ioni dipolari, aminoacizii prezintă un dipolmoment ridicat. În mediu acid și bazic dipolmomentul aminoacizilor este mic.

Privită separat gruparea carboxilică care se găsește în poziția α față de gruparea aminică are caracterul unui acid de tărie mijlocie, iar gruparea aminică caracterul unei baze de tărie mijlocie. Prezența simultană a celor două grupări face însă ca aminoacizii să apară ca acizi sau ca baze slabe.

Tăria caracterului acid și bazic al aminoacizilor este exprimată, ca și în cazul acizilor și al bazelor slabe, prin constantele de disociere. Acestea se pot deduce din măsurări conductimetrice, din vitezele de esterificare și din determinări electrometrice. Valorile obținute reprezintă constantele de disociere aparente, întrucît în cazul amfionilor valorile reale nu se pot calcula cu precizie.

În tabela 16 sînt arătate constantele de disociere, k_a pentru grupările carboxilice și k_b pentru grupările bazice ale principalilor aminoacizi. În cazul cînd disocierea are loc în etape (aminoacizi dicarboxilați, diaminați etc.), etapele sînt indicate cu (1) și (2). În tabelă este arătat și punctul izoelectric al aminoacizilor.

Tabela 16

Constantele de disociere și punctul izoelectric al principalilor aminoacizi

Aminoacidul	Constantele de disociere			Punctul izoelectric
	Temp. °C	k_a	k_b	
Acid L-asparagic	25	$1,5 \times 10^{-4}$ (1) $1,4 \times 10^{-10}$ (2)	$1,2 \times 10^{-11}$	3,0
Acid L-glutamic	25	$8,5 \times 10^{-5}$ (1) $3,35 \times 10^{-10}$ (2)	$1,26 \times 10^{-11}$	3,2
L-Alanină	25	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-11}$	6,1
L-Arginină	25	$2,24 \times 10^{-10}$	$1,39 \times 10^{-6}$ (1) $1,96 \times 10^{-13}$ (2)	10,8
L-Cisteină	30	$7,25 \times 10^{-9}$ (1) $4,6 \times 10^{-11}$ (2)	$7,23 \times 10^{-13}$	5,1
L-Cistină	25	$1,4 \times 10^{-8}$ (1) $1,4 \times 10^{-10}$ (2)	$1,6 \times 10^{-12}$ (1) $4,0 \times 10^{-13}$ (2)	5,6
L-Fenilalanină	25 18	$7,5 \times 10^{-10}$ (1) $6,9 \times 10^{-11}$ (2)	$3,9 \times 10^{-13}$	5,9
L-Glicocol	25	$1,8 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^{-12}$	6,1
Hidroxi-L-prolină	25	$1,86 \times 10^{-10}$	$8,32 \times 10^{-13}$	5,8
L-Histidină	25	$3,89 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{-8}$ (1) $2,90 \times 10^{-13}$ (2)	7,6
L-Izoleucină	25	$2,09 \times 10^{-10}$	$2,25 \times 10^{-12}$	6,0
L-Leucină	25	$2,5 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-12}$	6,0
L-Lisină	25	$3,4 \times 10^{-11}$	$1,10 \times 10^{-5}$ (1) $1,10 \times 10^{-12}$ (2)	9,7
L-Ornitină	25	$1,74 \times 10^{-11}$	$4,46 \times 10^{-6}$ (1) $8,70 \times 10^{-13}$ (2)	—
L-Prolină	25	$2,5 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-12}$	6,4
L-Serină	25	$7,08 \times 10^{-10}$	$1,62 \times 10^{-12}$	5,7
L-Tirosină	25	$4,0 \times 10^{-10}$ (1) $4,0 \times 10^{-11}$ (2)	$2,6 \times 10^{-12}$	5,7
L-Triptofan	25	$4,25 \times 10^{-10}$	$1,85 \times 10^{-12}$	5,9
L-Valină	25	$2,0 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-12}$	6,0

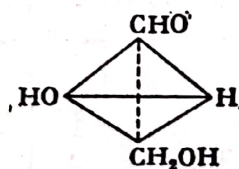
Precum se vede, k_a și k_b nu au aceeași valoare nici în cazul aminoacizilor neutri, de aceea soluțiile lor apoase nu sînt perfect neutre.

Marea majoritate a aminoacizilor naturali dispun în moleculă de unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici și există în consecință sub formele optic active (+), (−) și ca racemați (±). Unii dintre aminoacizii naturali sînt în soluție apoasă dextrogiri, alții levogiri. În soluție acid-clorhidrică valoarea rotației specifice a aminoacizilor este deplasată în direcție dextrogiră, ceea ce determină în unele cazuri chiar o inversiune a rotației stabilită în soluție apoasă și în soluție acid-clorhidrică. Astfel de exemplu histidina, leucina, serina și triptofanul sînt levogiri în soluție apoasă și dextrogiri în soluție de acid clorhidric. Fenomenul se datorește probabil formării de clorhidrat în soluție de HCl. În cele ce urmează sensul activității optice a diferiților aminoacizi este indicat cu (+) sau (−) și se referă, dacă nu este indicat altfel, la soluții apoase. Valorile rotației specifice și alte constante fizice ale principalilor aminoacizi sînt date în tabela 17.

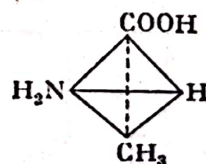
Un caz excepțional îl constituie unii aminoacizi diaminați și dicarboxilați, care pot să existe sub forma mezo, optic inactivă, cum este de exemplu acidul α, ϵ -diaminopimelic, care apare probabil sub această formă în natură.

Formele optic active ale aminoacizilor se racemizează ușor sub acțiunea alcaliilor sau a acizilor, cîte o dată însă chiar prin simpla fierbere cu apă sau prin recristalizare, ca de exemplu în cazul triptofanului. Racemații se obțin și la prepararea aminoacizilor prin sinteză și la hidroliza proteidelor cu alcalii sub presiune. Separarea racemaților în cei doi antipozii optici se face după metodele generale de scindare a racemaților, adică prin separarea mecanică a cristalelor, prin intermediul unor combinații chimice sau pe cale biologică cu ajutorul unor ciuperci care asimilează numai una din formele optic active.

Independent de activitatea optică, α -aminoacizii pot aparține configurației L sau D (v. configurația monoglucidelor) (P. Karrer și colab., 1925; K. Freudenberg și colab., 1924 — 1930). Marea majoritate a α -aminoacizilor naturali aparțin seriei L, adică au aceeași configurație ca aldehida L-glicerică



Aldehid, L-glicerică



L-Alanină

S-a crezut mai de mult că aminoacizii din seria D nu ar exista în natură. În timpul din urmă s-au găsit însă mai mulți aminoacizi din seria D în hidrolizatele unor proteide. Cel mai important aminoacid din seria D este acidul D(−)-glutamic (v. mai jos, la descrierea diferiților aminoacizi naturali). În hidrolizatele polipeptidelor cu acțiune antibiotică, gramicidina și tirocidina, care se izolează din mediile de cultură a bacteriei *Bacil-*

Tabela 17

Constante fizice ale principalilor aminoacizi și derivați din regnul vegetal (în ordine alfabetică)

Aminoacidul	Forma de cristalizare	p. t. °C	Rotația specifică		
			Solventul	Temp. °C	$[\alpha]_D$
Acid α -aminoadipic	cristale (etanol)	204–206	—	—	—
„ L(+)- α -aminobutiric	foițe (etanol + H ₂ O)	270–280 (desc.)	H ₂ O	20	+8,0°
„ γ -aminobutiric	prisme sau ace (etanol + H ₂ O)	196–203 (desc.)	—	—	—
„ γ -aminometilenbutiric	cristale (etanol + H ₂ O)	152	—	—	—
„ antranilic	foițe (etanol)	144–145	—	—	—
„ L(–)-asparagic	foițe sau bastoane (H ₂ O)	270–271	H ₂ O HCl (3 moli)	20 20	+4,36° +25,7°
„ azotidincarboxilic	cristale (metanol 95 %)	—	—	—	—
„ L- α,γ -diaminobutiric	cristale higroscopice (etanol + H ₂ O)	—	—	—	—
„ α,α' -diaminopimelic	ace (etanol + H ₂ O)	peste 300	—	—	—
„ α,β -diaminopropionic	clorhidrat, ace (metanol + H ₂ O)	—	—	—	—
„ djenkolic	ace plate	300–350 (desc.)	HCl n	20,5	–65°
Acid α -hidroxiaminopimelic	microcristale	204	—	—	—
„ L(+)- β -hidroxiglutamic	prisme (H ₂ O)	—	H ₂ O HCl (20 %)	20 20	+0,8° +16,3°
„ γ -hidroxiglutamic	—	181 (desc.)	—	—	—
„ 4-hidroxihigrinic	ace sau prisme (H ₂ O)	242 (desc.)	H ₂ O	20	–85,4°
„ 4-hidroxipiperidin-2-carboxilic	—	294	H ₂ O	20	–13,4°
„ iodgorgoic	plăci (etanol sau H ₂ O)	200 (desc.)	—	—	—
„ γ -metilenglutamic	plăci (etanol)	170–180 (desc.)	—	—	—
„ γ -metil- γ -hidroxiglutamic	cristale (etanol + H ₂ O)	—	—	—	—

Acid pipecolinic	foițe (H ₂ O)	257—271 (desc.)	—	—	—10°...—55°
Acetilornitină	foițe (metanol)	266 (desc.)	H ₂ O	24	+13,1°
Agaritină	—	257—259 (desc.)	HCl 0,5 n	23	+33,6°
Alanină	cristale mari rombice (H ₂ O)	297 (desc.)	H ₂ O	20	+2,7°
β-Alanină	prisme (H ₂ O)	197—198 (desc.)	—	—	—
Allină	ace subțiri (etanol + H ₂ O sau acetonă)	163—165	H ₂ O	21	+62,8°... +63,2°
S-Alilcisteină	—	218	H ₂ O	20	—8,7°
L(—)-Alohidroxiprolină	ace fine (H ₂ O) (etanol + H ₂ O)	238—241 (desc.) 243—244 (desc.)	H ₂ O	20	—8,7°
L(+)-Arginină	prisme (H ₂ O) plăci (etanol + H ₂ O)	207 (desc.)	H ₂ O clorhidrat (H ₂ O)	20	+12,5° +10,7°
L-Asparagină	cristale mari rombice (apă)	226—227 (desc.)	H ₂ O	20	—5°...—6°
Baikiaină	prisme mari (metanol)	274 (desc.)	H ₂ O	20	—201,6°
Canavanină	cristale (etanol)	182—184 (desc.)	H ₂ O	20	+7,9°
m-Carboxifenil-L-alanină	—	—	H ₂ O	25	+17,0°
m-Carboxi-L-tirosină	—	263—264 (desc.)	HCl n NaOH n	25	+1° —7,7°
Carnitină	sirop	—	HCl	20	—20,9°
L(+)-Cisteină	pulbere cristalină	—	H ₂ O clorhidrat (H ₂ O)	29 20	+9,7° —12,6°
L(—)-Cistină	plăci sau prisme (H ₂ O)	260 (desc.)	HCl dil.	24	—214°
Citrulină	prisme (H ₂ O)	219—211	H ₂ O HCl dil.	20 20	+3,5° +23°
L(—)-3,4-Dihidroxifenil-alanină	prisme sau ace (H ₂ O)	280—285	H ₂ O HCl n	20 20	—33,5° —14,28°

Tabela 17 (continuare)

Aminocacidul	Forma de cristalizare	p. t. °C	Rotația specifică		
			Solventul	Temp. °C	$[\alpha]_D$
N-Etil-L-β-asparagină	—	243 (desc.)	H ₂ O	20	−5°
Factorul latirus	ace	192—194 (desc.)	H ₂ O	22	+18°
Fenilalanină	foițe sau ace fine (H ₂ O)	318—320 (desc.)	H ₂ O HCl 20 %	20 20	−35,1° +6,86°
Fumarilalanină	ace (H ₂ O)	229 (desc.)	—	—	—
N-[2-Hidroxietyl]-L-asparagină	—	—	H ₂ O	20	−2,5 ± 0,4°
β-Hidroxi-L-leucină	—	218—222	H ₂ O	28	+25°
Hidroxilisină	monoclorhidrat : bastonașe (metanol + H ₂ O)	215—220 (desc.)	—	—	—
4-Hidroximetilprolină	microcristale (H ₂ O)	250 (desc.)	—	—	—
L(−)-Hidroxiprolină	plăci (H ₂ O)	270 (desc.)	H ₂ O	20	−81°
L(+)-α-Hidroxitriptofan	cristale (H ₂ O)	249—253 (desc.)	NaOH n	20	+39,2°
L(−)-Histidină	foițe subțiri (H ₂ O) (etanol + H ₂ O)	287—288 (desc.) 253	H ₂ O diclorhidrat	20 20	−39,65° +7,61°
L(+)-Homoserină	cristale (etanol + H ₂ O)	203 (desc.)	H ₂ O	23	+8,0°
L(+)-Izoleucină	foițe sau bastoane (etanol + H ₂ O)	284	H ₂ O HCl n	20 20	+12,7° +36,7°
Julocroțină	—	108—109	CHCl ₃	—	−9°
Lactona acidului L-α-amino-γ-hidroxi-pimelic	ace	226—227 (desc.)	—	—	—
Lantionină	plăci (NH ₃ dil.)	304 (desc.)	—	—	—
L(−)-Leucină	foițe (H ₂ O)	293—295 (desc.)	H ₂ O HCl n	20 20	−10,7° +14,6°

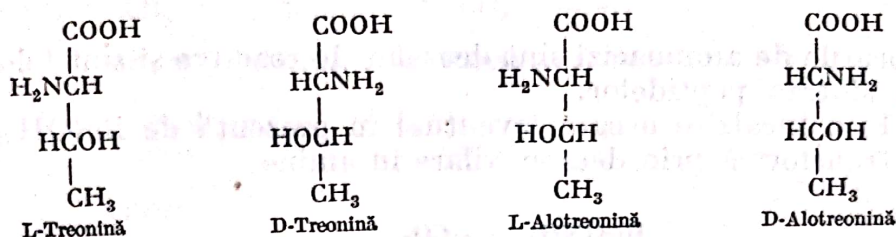
L(+)-Lisină	ace (H ₂ O)	224	H ₂ O	20	+14,6°
L-β-Lisină	prisme higroscopice (metanol + etanol)	160	HCl n	28	+24°... +25°
α-[Metilenciclopropil]-glicocol	foițe strălucitoare	202	H ₂ O	21,5	+83,4°
N-Metil-L-izoleucină	ace (prin sublimare)	—	H ₂ O	22	+28,6°
β-Metillantionină	crystale (etanol + H ₂ O)	—	HCl n	24	−34,7°
D-α-Metilserină	crystale	235—240 (desc.)	H ₂ O	25	+6,3°
Metilsulfoniumetionină	bromura : foițe (etanol + H ₂ O)	139—140 (desc.)	—	—	—
L(+)-N-Metiltirosină	ace fine (H ₂ O)	270—273 (desc.)	HCl 10 %	20	+19,8°
N-Metiltryptofan	ace sau prisme (H ₂ O)	270—295 (desc.)	HCl 0,5 n	21	+44,4°... +46°
N-Metil-L-valină	plăci (acetonă + H ₂ O)	265	H ₂ O	20	+17,5°
γ-Metilglutamină	crystale (etanol)	170—180 (desc.)	—	—	—
L(−)-Metionină	foițe sau plăci (H ₂ O sau etanol + H ₂ O)	280 (desc.)	H ₂ O H ₂ O	20 25	−7,2° −8,11°
L(−)-Mimosină	plăci, prisme sau ace (H ₂ O)	228—229	H ₂ O	22	−21°
Minalină	foițe (H ₂ O)	192 (desc.)	—	—	—
Moniodotirosină	ace (H ₂ O)	204—206 (desc.)	HCl n	20	−4,4°
L(+)-Norleucină	foițe (H ₂ O)	301	H ₂ O HCl n	20 20	+6° +22°

Tabela 17 (continuare)

Aminoacidul	Forma de cristallizare	p. t. °C	Rotația specifică		
			Solventul	Temp. °C	$[\alpha]_D$
L(+)-Ornitină	pulbere cristalină (etanol + eter)	140	H ₂ O	25	+11,5°
Pantonină	cristale (etanol + H ₂ O)	244	—	—	—
(-)-β-Pirazolilalanină	—	236—238	H ₂ O	20	-73°
L(-)-Prolină	prisme mici (etanol + eter)	220 (desc.)	H ₂ O HCl 20 %	20 20	-84,9° -54,46°
Roseonină	diclorhidrat : cristale (etanol + H ₂ O)	208—215 (desc.)	H ₂ O	20	+51°...+57°
Sacharopină	—	257—259 (desc.)	HCl 0,5 n	23	+33,6°
Sarcosină	bastoane (H ₂ O sau etanol + H ₂ O)	212—213 (desc.)	—	—	—
Sulfoxid de S-metil-L-cisteină	cristale (etanol + H ₂ O)	169—170 (desc.)	H ₂ O	25	+125°
Sulfura de -(3-amin-3-carboxipro- pil)-(2-amino-2-carboxietil)	precipitat (din H ₂ O cu etanol)	270 (desc.)	—	—	—
Tiroxină	ace (etanol + H ₂ O + NaOH + acid acetic glacial)	230 (desc.)	—	—	—
L(-)-Treonină	plăci subțiri (etanol + H ₂ O)	255—257 (desc.)	H ₂ O	20	-28,3°
L(-)-Triptofan	foițe (H ₂ O)	290	H ₂ O HCl n	20 20	-30°...-35° +1,3°
Valină	foițe (H ₂ O)	315	H ₂ O HCl 20 %	20 20	+6,42° +28,8°

lus brevis, au fost găsiți acidul D-asparagic, acidul D-glutamic, acidul D- α -aminoadipic, D-alanina, D-fenilalanina, D-leucina, D-ornitina și D-valina. Din *Claviceps purpurea* a fost izolată D-prolina.

În cazul aminoacizilor cu 2 atomi de carbon asimetrici în moleculă există 4 forme stereoizomere. De exemplu în cazul treoninei se disting



În natură a fost găsită pînă în prezent numai L(—)-treonina.

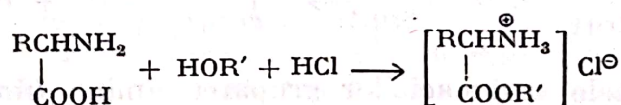
Unii aminoacizi, cum sînt cisteina, fenilalanina, tirozina, triptofanul și histidina, prezintă maxime de absorbție caracteristice în ultraviolet. Prezența acestor aminoacizi în moleculele protidelor superioare determină datorită unui efect de însumare, apariția unei bande de absorbție la 2780 Å, numită banda Soret.

PROPRIETĂȚI CHIMICE

Aminoacizii dau reacțiile caracteristice grupării carboxilice și grupării amino, cît și o serie de reacții specifice datorită coexistenței în moleculă a celor două grupări funcționale.

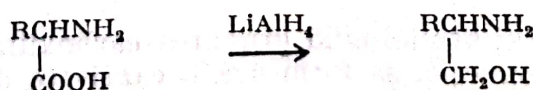
Reacții caracteristice grupării carboxilice. 1) Ca și acizii organici, aminoacizii formează săruri cu bazele.

2) Cu alcoolii aminoacizii dau esteri. Esterificarea se realizează practic de obicei în prezență de HCl gazos; se obține astfel esterul sub formă de sare (clorhidrat)

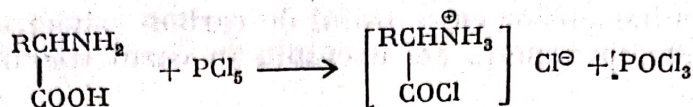


Din clorhidrat esterul poate fi pus în libertate sub acțiunea unei substanțe bazice. Esterii aminoacizilor au o comportare analogă esterilor acizilor organici (hidrolizare, amidificare etc.) și pot fi separați prin distilare fracționată.

Esterii aminoacizilor pot servi la sinteza unor aminoalcooli. Transformarea se realizează cel mai bine cu ajutorul hidrurii de LiAlH₄, în soluție eterică (P. Karrer și colab., 1949)

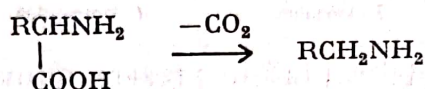


3) Sub acțiunea pentaclorurii de fosfor aminoacizii sînt transformați în cloruri de acizi



Clorurile de aminoacizi sînt deosebit de reactive și sînt folosite între altele în sinteza peptidelor.

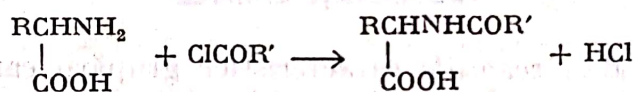
4) Prin încălzire uscată, eventual în prezență de Ba(OH)_2 , aminoacizii se transformă prin decarboxilare în amine



Decarboxilarea poate avea loc și sub acțiunea unor enzime (v. transformările biochimice ale aminoacizilor).

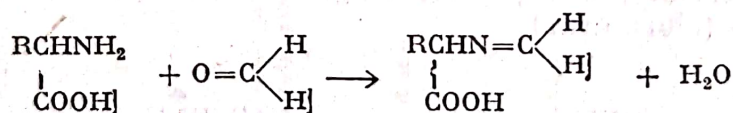
Reacții caracteristice grupării amino. 1) Cu acizi minerali aminoacizii formează săruri ca și aminele.

2) Prin tratare cu cloruri de acizi gruparea amino se acilează cu formare de amide substituite



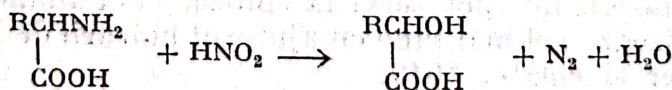
Derivații acilați nu mai au caracter amfoter, ci se comportă ca acizi. Ei sînt greu solubili în apă și joacă un rol important în sinteza peptidelor.

3) Cu aldehidele aminoacizii se condensează în mediu bazic, analog aminelor primare, dînd baze Schiff sau azometine



În azometinele aminoacizilor gruparea amino fiind transformată, ele se comportă ca acizi, care se pot titra în soluție cu o bază. Pe transformarea aminoacizilor în baza Schiff se bazează dozarea volumetrică a aminoacizilor după Sørensen (S. P. L. Sørensen, 1908).

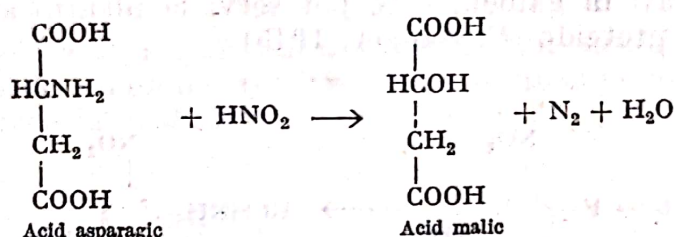
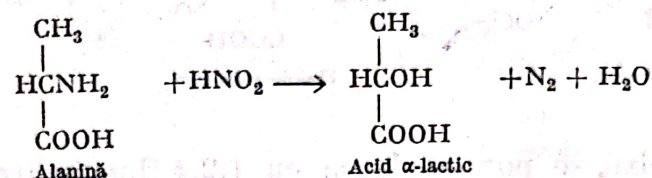
4) α -Aminoacizii reacționează în mod cantitativ cu acidul azotos, cu transformare în oxiacizii corespunzători și punere în libertate de azot



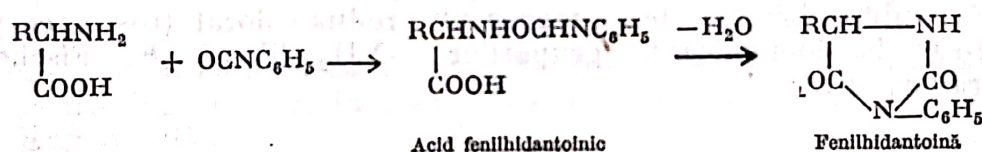
Reacția are loc și atunci cînd gruparea carboxilică este substituită. Precum se vede din reacție, se formează o cantitate de azot dublă celei

conținute în gruparea aminică. Prin măsurarea volumului de azot se pot doza în baza acestei reacții aminoacizii, respectiv grupările amino, după metoda van Slyke (D. D. van Slyke, 1910; A. T. Austin, 1950).

Reacția cu acidul azotos permite de exemplu transformarea alaninei în acid lactic și a acidului asparagic în acid malic

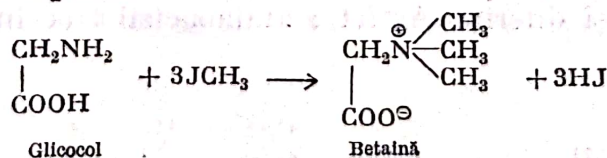


5) Aminoacizii reacționează cu izocianati, de exemplu cu fenilizo-cianat, în mediu alcalin, cu formare de acizi hidantoinici, care se trans-formă prin eliminare de apă în hidantoine

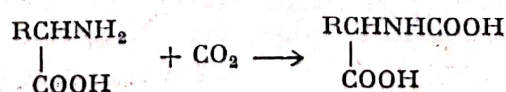


Reacțiile de transformare în hidantoine servesc la identificarea amino-acizilor. Derivații obținuți prin tratarea aminoacizilor cu izocianati de azobenzen sînt colorați și servesc la separarea cromatografică a amino-acizilor (K. Zeile, 1946; F. Turba și E. Schrader-Beielstein, 1948).

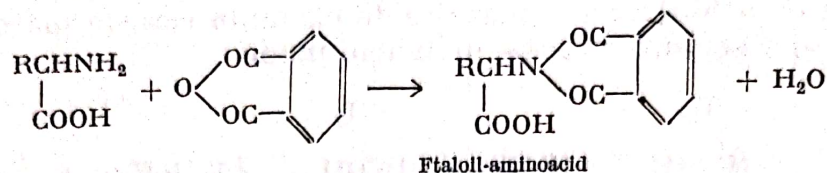
6) Prin tratare cu iodură de metil în prezență de NaOH, gruparea amino se poate alchila, obținându-se derivați metilați ai aminoacizilor. Dintre aceștia au importanță fiziologică derivații metilați cvaternari, numiți betaine. În cazul glicocolului se formează derivatul trimetilat, betaina propriu-zisă. Din comportarea betainelor rezultă că ele trebuie formulate ca ioni dipolari



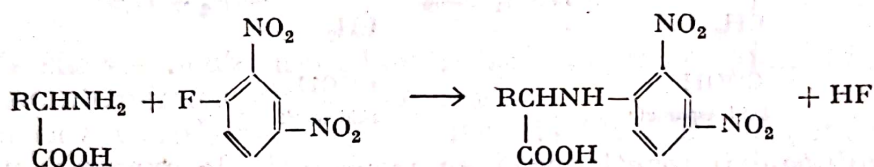
7) Dacă se introduce CO_2 în soluția alcalină a unui α -aminoacid, se obține în urma adiției bioxidului de carbon la gruparea $-\text{NH}_2$, un acid carbaminic



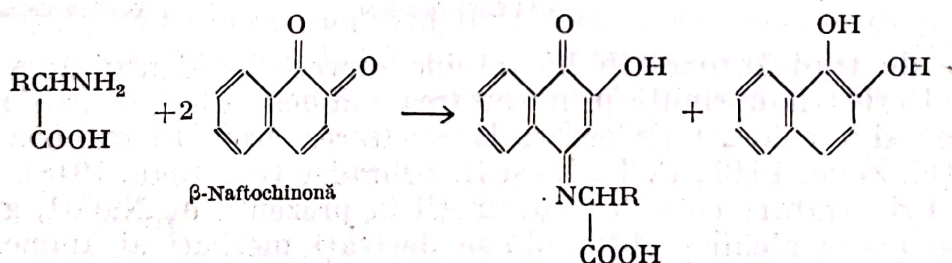
8) Cu anhidride de acizi, de exemplu cu anhidrida ftalică, aminoacizii reacționează cu eliminare de apă, conform reacției



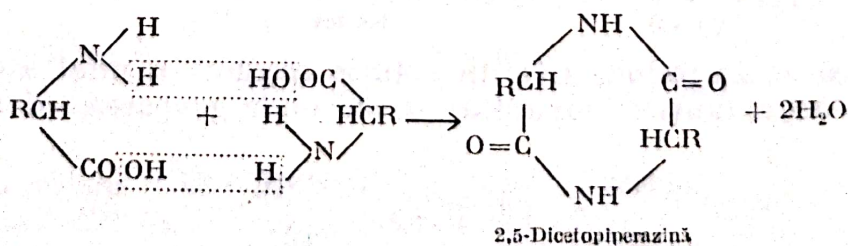
9) Aminoacizii se pot condensa cu 1,2,4-fluordinitrobenzen spre a da produși colorați în galben, care pot servi la identificarea grupărilor —NH_2 libere în proteide (F. Sanger, 1945)



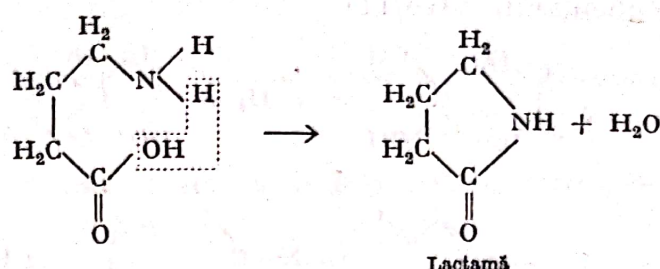
10) Cu chinonele, ca de exemplu p-benzochinonă sau β -naftochinonă, aminoacizii dau de asemenea un produs colorat (roșu), ce poate fi utilizat la identificarea grupărilor —NH_2 libere (E. Fischer și H. Schrader, 1910)



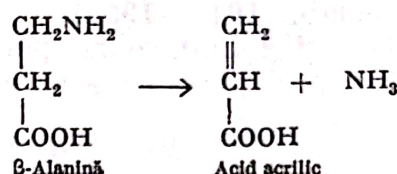
Reacții datorite ambelor grupări funcționale. 1) Sub acțiunea căldurii α , γ și δ -aminoacizii pot elimina apă, spre a trece, după natura aminoacidului, în produși diferiți. Astfel α -aminoacizii trec în derivați ai 2,5-dicetopiperazinei



În aceleași condiții γ și δ -aminoacizii elimină apă pentru a da lactame

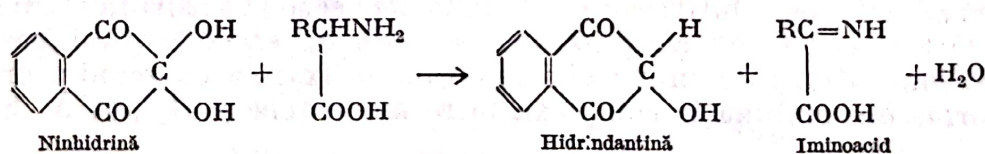


Spre deosebire de α , γ și δ -aminoacizi, β -aminoacizii pierd prin încălzire o moleculă de amoniac, pentru a trece în acizi nesaturați. De exemplu β -alanina trece în acid acrilic :

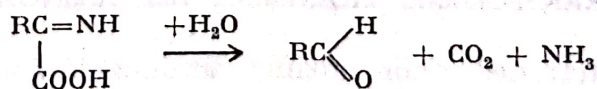


În legătură cu această reacție este interesantă constatarea că acidul β , β -dimetilacrilic introdus în plante este ușor transformat în α -aminoacizi (Z. S. Kagan, 1962).

2) Grupările $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$ ale α -aminoacizilor reacționează cu ninhidrina, pentru a da într-o succesiune de reacții, un produs albastru. Se formează mai întâi hidrindantină și un iminoacid

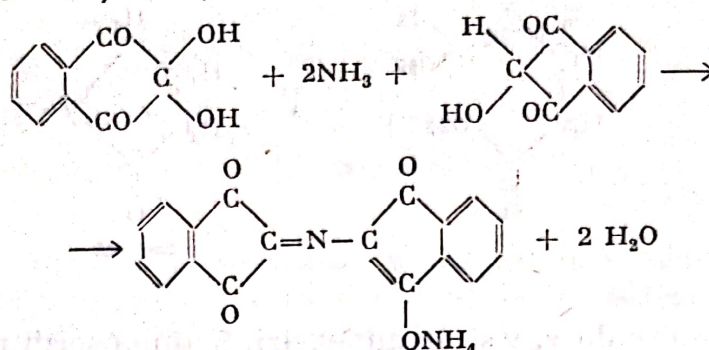


Iminoacidul se descompune sub acțiunea apei în aldehydă, CO_2 și NH_3



Bioxidul de carbon dezvoltat în această reacție poate fi măsurat manometric, ceea ce constituie principiul micrometodei de dozare a aminoacizilor după Van Slyke (1936).

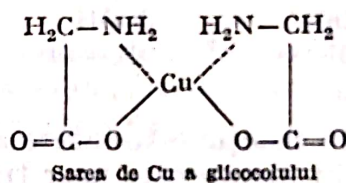
Amoniacul format în reacția de mai sus reacționează cu ninhidrina și cu hidrindantina pentru a da o substanță colorată intens albastru-violet (S. Ruhemann, 1910/11)



Reacția servește la identificarea aminoacizilor și a proteidelor, cât și la dozarea colorimetrică a aminoacizilor.

În locul ninhidrinei poate fi folosit hidratul de perinaftindan-2,3,4-trionă (R. Moubasher și colab., 1948—1950).

3) Cu metalele grele α și β -aminoacizii pot forma săruri complexe, greu solubile în apă. Sărurile de cupru ale α -aminoacizilor, cum este de



exemplu sarea de cupru a glicocolului, sînt substanțe frumos cristalizate, de culoare albastră (B. W. Town, 1936; C. G. Pope și M. F. Stevens, 1939).

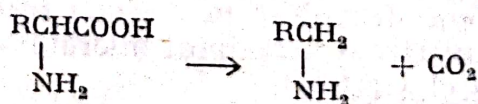
Aminoacizii formează și numeroase combinații moleculare cu diferite săruri, ca de exemplu glicocol. CaCl₂·3H₂O; 2 glicocol. CaCl₂·4H₂O; 3 glicocol. CaCl₂ etc. Astfel de combinații se pot forma în soluție dacă se adaugă săruri unei soluții apoase de aminoacid și se pot izola în stare solidă.

4) S-a constatat că prin introducerea de O₂ sub presiune într-o soluție concentrată de aminoacizi se obține o fixare a oxigenului probabil sub formă de combinație complexă între aminoacid și O₂ (M. A. Slifkin, 1962).

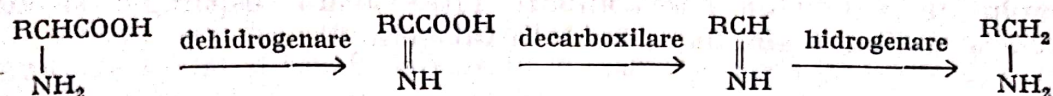
Cu dipropinilketonă aminoacizii și sărurile lor de Na și Ca, formează aducți care pot servi la caracterizarea lor (M. Broust-Bournazel, 1960).

TRANSFORMARI BIOCHIMICE ALE AMINOACIZILOR

1) Sub acțiunea unor enzime, aminoacid-decarboxilazele, aminoacizii suferă un proces de *decarboxilare* cu transformare în amine. Există unele indicii că reacția de decarboxilare



ar trece prin faza intermediară a iminoacizilor, care se decarboxilează ușor, conform reacției (W. Grassmann și H. Bayerle, 1934; F. Knoop, 1938)

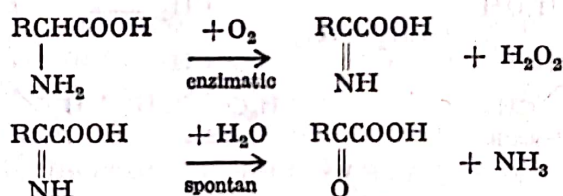


Prin decarboxilarea enzimatică a aminoacizilor se pot forma astfel următoarele amine:

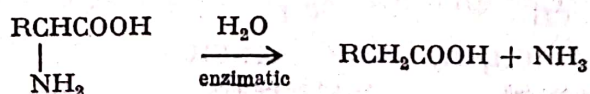
Aminoacid	Amină	Aminoacid	Amină
acid asparagic	→ α-alanină	histidină	→ histamină
acid asparagic	→ β-alanină	lisină	→ cadaverină
acid glutamic	→ acid γ-aminobutiric	ornitină	→ putrescină
arginină	→ agmantină	tirosină	→ tiramină
fenilalanină	→ feniletilamină	triptofan	→ triptamină

(A. I. Virtanen și T. Laine, 1937; E. Werle și colab., 1937; P. Holtz și colab., 1938; A. H. Eggerth, 1939).

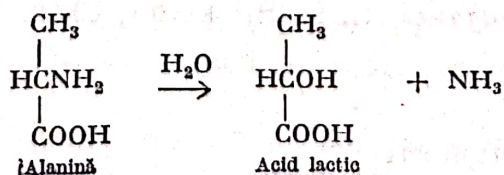
2) *Desaminarea oxidativă* în prezența unor oxidaze specifice duce la transformarea aminoacizilor în cetoacizi. Reacția trece prin faza intermediară a iminoacizilor și este enzimatică numai în prima fază (H. A. Krebs, 1932–1935, 1948; S. Edlbacher și O. Wiss, 1944)



În prezența unor hidrogenaze aminoacizii pot suferi o *desaminare reductivă*, cu transformare în acizi grași saturați

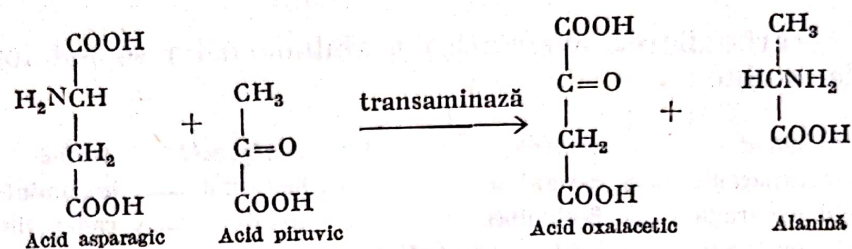


3) Sub acțiunea unor enzime specifice aminoacizii pot fi desaminați cu transformare în hidroxiacizi

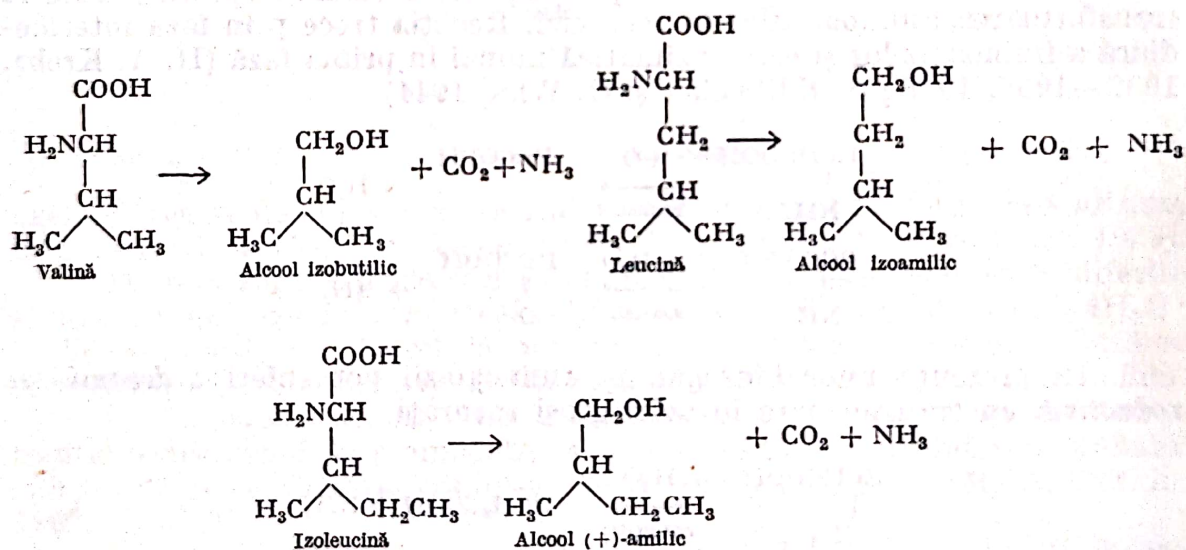


Reacția decurge probabil prin faza intermediară a iminoacizilor (O. Neubauer și K. Fromherz, 1910/11; L. Flatow, 1910).

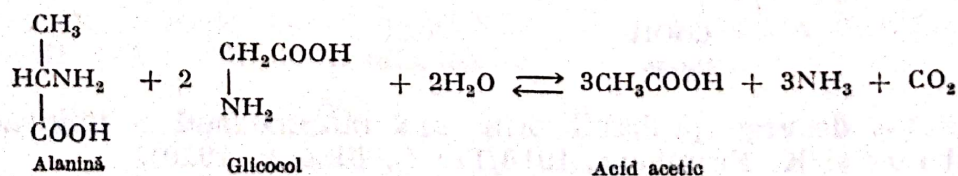
4) Gruparea amino poate fi transferată, după cum au arătat A. E. Bramstein și M. G. Kritzmann (1937), într-un proces de transaminare, sub acțiunea unor enzime specifice, transaminazele, la cetoacizi. De exemplu în reacția de transaminare între acidul asparagic și acidul piruvic se formează alanina și acidul oxalacetic



5) Drojdia transformă în procesul de fermentație alcoolică unii aminoacizi prin decarboxilare și desaminare simultană, în alcooli. Astfel valina este transformată în alcool izobutilic, leucina în alcool izoamilic și izoleucina în alcool (+)-amilic (alcool amilic optic activ)



6) Se cunosc și alte transformări biochimice ale aminoacizilor mai rar întâlnite, ca de exemplu următoarea reacție cauzată de microorganismele *Clostridium sporoganes* (L. H. Stickland, 1934; D. D. Woods și C. E. Clifton, 1937/38)



Reacții de culoare. Aminoacizii dau reacții de culoare caracteristice. Unele din aceste reacții au fost descrise mai sus (v. reacțiile caracteristice grupării amino și reacțiile datorite ambelor grupări funcționale). Există și reacții de culoare specifice anumitor aminoacizi. Întrucât aceste reacții sînt date de aminoacizi atît în stare liberă, cît și sub formă de proteide și sînt utilizate îndeosebi la recunoașterea acestora din urmă, ele vor fi arătate la descrierea proprietăților proteidelor.

SINTEZE ALE AMINOACIZILOR

Se cunosc numeroase și variate metode de obținere a aminoacizilor prin sinteză, cu aplicabilitate mai largă, cum este de exemplu metoda aminării acizilor α -halogenați, sau mai specifice pentru anumiți aminoacizi. Aceste metode sînt studiate de către chimia organică generală.

Recent a fost descrisă de exemplu o nouă metodă de sinteză a unor aminoacizi ciclici (L. Nicole și L. Berlinguer, 1962).

De interes special pentru chimia biologică este formarea unui amestec de aminoacizi din CH_4 , NH_3 , H_2 și H_2O sub acțiunea descărcărilor prin efluvii (S. Miller, 1955), cît și formarea unor aminoacizi în soluțiile apoase saturate cu N_2 ale unor acizi organici neazotați, expuse undelor ultrasunore (I. E. Elpiner și A. V. Sokolskaia, 1960). S-au obținut astfel de exemplu acid asparagic din acid succinic și acid glutamic din acid glutaric.

S-au obținut de asemenea amestecuri de aminoacizi din aldehidă formică și săruri de amoniu sub acțiunea razelor ultraviolete. Componenta amestecului de aminoacizi variază în funcție de catalizatorii și adsorbantii folosiți (T. E. Pavloskaia și A. I. Pasinski, 1960).

După astfel de mecanisme s-au format probabil primii aminoacizi naturali în materia organică primitivă precursori a materiei vii (A. I. Oparin, 1941). În legătură cu această problemă este interesantă constatarea că în sedimentele cu vechime de mii de ani, din fundul mărilor s-au găsit alanină, leucină, acid glutamic și alți aminoacizi cu „viață lungă”.

AMINOACIZI ȘI DERIVAȚI APROPIAȚI GĂSIȚI ÎN PLANTE

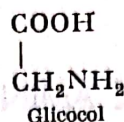
Numărul aminoacizilor găsiți în regnul vegetal este foarte mare. Mulți aminoacizi, dintre care unii de tip nou, au fost descoperiți în timpul din urmă datorită în special folosirii metodei cromatografice în analiza extractelor vegetale.

În cele ce urmează sînt descriși aminoacizii și derivații lor apropiați, găsiți în plante superioare și inferioare în stare liberă sau sub formă de poliprotide.

Derivații aminoacizilor cu structură betainică sînt tratați în vol. II.

AMINOACIZI CU CARACTER NEUTRU
(MONOAMINO-MONOCARBOXILICI ȘI DIAMINO-DICARBOXILICI)
ȘI DERIVAȚI

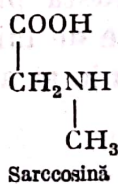
SERIA ACICLICĂ (ALIFATICĂ) **Aminoacizi nesulfurați.**
Glicocolul sau glicina (acidul aminoacetic) este cel mai simplu aminoacid.



A fost descoperit de către N. Braconnot (1819) în clei, de unde numele (glicos = dulce; colle = clei) și găsit în regnul vegetal mai întâi în trestia de zahăr (E. C. Shorey, 1897). Este un aminoacid optic inactiv. Glicocolul se găsește în cantitate mică în majoritatea proteidelor animale și în multe, dar nu în toate proteidele vegetale. El lipsește complet din zeina din boabele de porumb, hordeina din boabele de orz și câteva alte proteide vegetale. În majoritatea proteidelor vegetale glicocolul se găsește însă în cantitate de 0,2—1%, dar există și proteide vegetale mai bogate în glicocol, ca de exemplu edestina (2,5—3,8%) (E. Abderhalden, 1903, 1905), glicinina (3,6%) (M. J. Levyant și colab., 1952), ricinina (6,62%) (J. Moulé, 1952), proteidele din migdale (3,4%) (R. Barré, 1953) etc. Glicocolul a fost găsit și liber în semințele unor plante, de exemplu în semințele de *Phaseolus radiatus*.

Prin cercetarea spectrelor în ultraviolet ale unor soluții apoase de glicocol la care s-a modificat treptat pH-ul, s-a găsit că pe măsură ce crește pH-ul se formează asociații moleculare de glicocol (V. L. Kretovici și colab., 1961).

Sarcosina (acidul metilaminoacetic) este un derivat metilat al glicocolului, a fost semnalat pentru prima dată în natură de către A. Kossel



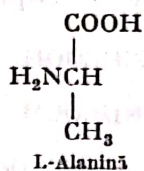
și S. Edlbacher (1915) în stare liberă în echinoderme. În regnul vegetal sarcosina a fost găsită în proteidele din *Arachis hypogaea* (R. D. Haworth și colab., 1951) și liberă în *Cladonia silvatica* (P. Linko și colab., 1954).

Sarcosina se formează la încălzirea betainei și apare astfel în sfecla de zahăr uscată la temperaturi mai ridicate.

Sarcosina este ușor solubilă în apă, greu solubilă în alcool. Gustul sarcosinei este dulce.

În regnul animal și anume în mușchii vertebratelor și în urină se găsește un derivat al sarcosinei, creatina (acidul metilguanidinoacetic) și anhidrida internă a acesteia, creatinina.

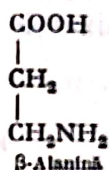
L (+)-Alanina (acidul α -aminopropionic) a fost găsită pentru prima dată de către P. Schützenberger și A. Bourgeois (1876) în produșii de hidroliză ai mătăsii naturale. Alanina participă la formarea tuturor prote-



idelor vegetale și animale. Ea apare în regnul vegetal în cantitate mai mare în zeina din porumb (9—10%) (T. B. Osborne și L. M. Liddle, 1910) și în proteide din suc de lăptos de *Antiaris toxicaria* (9%) (D. B. Jones și C. O. Johns, 1920). În stare liberă L (+)-alanina a fost găsită în alge (L. Fowden, 1951), frunzele de tutun (H. Michl și H. Kuhn, 1955) și *Trichophyton asteroides* (K. Okazaki și O. Tamemasa, 1956).

În hidrolizatele din celulele de *Lactobacillus arabinosus* a fost găsită D-alanina (J. T. Holden și E. E. Snell, 1949).

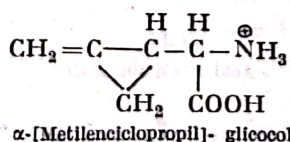
β -Alanina (acidul β -aminopropionic) se găsește în dipeptida carnosina (β -alanil-L-histidină), izolată pentru prima dată din extracte de carne de către W. Gulewitsch și S. Amiradzibi (1900). Se mai găsește în



anserină (β -alanilmetilhistidină), izolată mai întâi de către D. Ackermann și colab. (1929) din mușchii păsărilor. β -Alanina a fost găsită liberă în multe plante, de exemplu în tomate (W. L. Miller, 1937), fasolea soia (N. Nielsen și V. Hartelius, 1941), mere necoapte (A. C. Hulme și W. Arthington, 1950; H. S. Mc Kee, 1954), rădăcinile de leguminoase (G. E. Hunt, 1951), *Kalanchoe blossfeldiana* (Ch. L. Madan, 1956), *Iris tingitana* (C. J. Morris și J. T. Thompson, 1961) etc.

În combinație cu acidul dioxidimetilbutiric β -alanina formează acidul pantotenic, care face parte din complexul de vitamine B (v. p. 641).

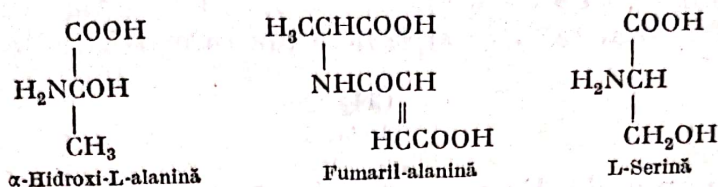
În semințele de *Litchi chinensis* a fost găsit α -[metilenciclopil]-glicocol (R. J. Abraham, 1962)



α -Hidroxi-L-alanina (acidul α -amino- α -hidroxipropionic) participă, după cum au arătat A. Stoll și colab. (1951), la construcția unor alcaloizi din *Secale cornutum*.

Fumaril-alanina este un metabolit al ciupercii *Penicillium resticulosum* (J. H. Birkinshaw și colab., 1942).

L(-)-Serina (acidul α -amino- β -hidroxipropionic) este un derivat β -hidroxilat al α -alaninei. A fost descoperit de către E. Cramer (1865)



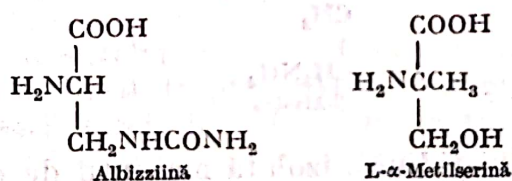
în produșii de hidroliză ai mătăsii naturale. Se găsește în cantitate mică în numeroase proteide vegetale și animale. Apare în cantitate mai mare în salmină (holoproteidă din sperma peștilor) și în edestina din semințele, de cînepă (T. D. Fontaine, 1943), în proteide din migdale (R. Barré, 1953), din algele marine (M. Takagi, 1955) etc.

Serina a fost găsită și liberă în semințe germinate.

Se cunosc metode de preparare a ($\pm$)-serinei prin sinteză (P. B. Mahajani și J. N. Ray, 1956; S. K. Guha și J. N. Ray, 1958).

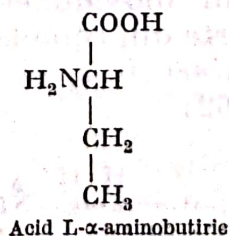
Albiziina (acidul L-2-amino-3-ureido-propionic) a fost găsită în diferite *Mimosaceae* (A. Kjaer și colab., 1959).

L(+)- α -Metilserina (acidul α -amino- α -metil-hidroxipropionic) a fost găsită de E. H. Flynn (1953) în hidrolizatele acide ale citimidinei, un produs



de degradare al antibioticului amicitina, din *Streptomyces vinacensdrappus* (E. H. Flynn și colab., 1953).

Acidul L(+)- α -aminobutiric (cuadrina) a fost găsit mai întâi în hidrolizatele de edestină (E. Abderhalden și A. Bahn, 1937) și mai apoi și în hidrolizatele proteidelor din polenul de porumb (N. Nielsen și colab.,

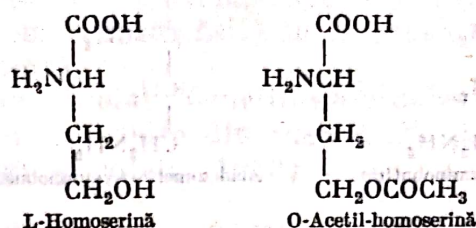


1955). A mai fost găsit liber și sub formă peptidică în germenii de secară (H. Friese și colab., 1942) și mazăre (A. I. Virtanen și J. K. Miettinen, 1953) cit și în microorganisme (A. Polson, 1948; E. Work, 1949).

L-Homoserina (acidul α -amino- γ -hidroxibutiric) se găsește după cum au arătat A. I. Virtanen și J. K. Miettinen (1953) foarte răspîndită

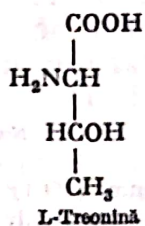
în numeroase plante, atât în stare liberă cât și în polipeptide. Prin analiză cromatografică s-a confirmat existența homoserinei în multe plante (A. M. Berg și colab., 1954).

În *Pisum* a fost găsită O-acetil-homoserina (N. Grobbelaar și Fc. Steward, 1958)



Din extractele de *Lactobacillus casei* cu acid trichloracetic a fost izolat O-fosforil-homoserina (G. Ågren, 1962).

L(—)-Treonina (acidul α-amino-β-hidroxi-butiric) a fost izolată pentru prima dată de M. Womack și W. C. Rose (1935) din hidrolizatele de fibrină. L-Treonina corespunde configurației monoglucidei D-treoza, de unde numele. Ea aparține totuși seriei L a aminoacizilor, din cauza poziției grupării—NH₂.



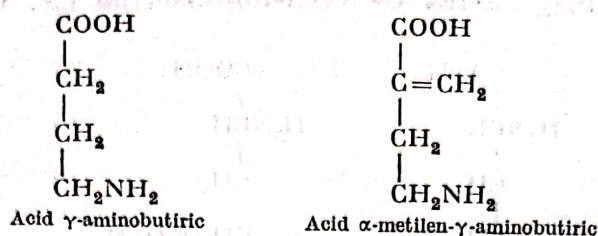
Treonina se găsește în cantitate mai mare în lactoglobulină (7—11 %) și în edestină, proteide din soia și cereale (K. A. Kuiken și C. M. Lyman, 1949; L. W. Mc Elroy și colab., 1949), cartofi (E. B. Slack, 1948) și alge marine (M. Takagi, 1955). În cereale și legume au fost găsite următoarele cantități de L-treonină (A. F. Damanski și N. V. Radej, 1955) :

boabe de grâu	2,27—2,91 %	boabe de fasole	3,55—4,32 %
„ porumb galben	3,39—3,98 %	„ mazăre	3,20—3,70 %
„ porumb alb	3,35—3,76 %		

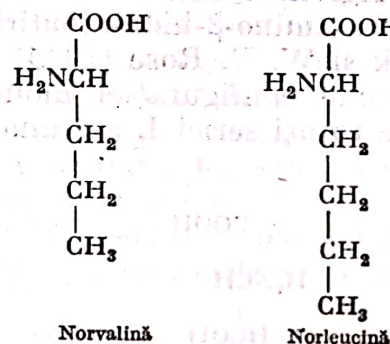
Acidul γ-aminobutiric a fost găsit pentru prima dată în cartofi de către F. C. Steward și colab. (1940). Apare liber în numeroase organe vegetale, în cantitate mai mare de exemplu în fructe (M. A. Joslyn și W. Stepka, 1950), *Pisum sativum* (J. L. Auclair și J. B. Maltais, 1952), cartofi (J. F. Thompson și colab., 1955), frunzele de *Euphorbia characias* (Gh. Montant, 1956) etc. A fost găsit de asemenea în algele *Cladonia silvatica* (P. Linko și colab., 1954).

Acidul γ-aminobutiric pare să joace un rol important ca substanță intermediară în metabolismul protidelor din organismul vegetal.

Acidul α -metilen- γ -aminobutiric a fost găsit de către J. Done și L. Fowden (1952), în plante tinere de *Arachis hypogaea*

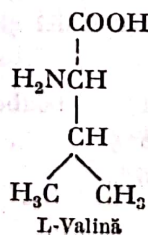


Norvalina (acidul α -aminovalerianic și **norleucina (acidul α -aminocapronic)** sînt doi aminoacizi a căror existență în natură nu este încă dovedită. Cercetări mai vechi, ca



de exemplu cele ale lui I. L. W. Tudichum (1901) și ale lui E. Abderhalden și A. Weil (1913) care indică prezența norleucinei în țesuturile nervoase, nu au putut fi confirmate prin analiza modernă a cromatografiei pe hîrtie.

L(+)-Valina (acidul α -aminoizovalerianic) a fost descoperită de către E. v. Gorup-Besanez (1856) în extracte de pancreas. Valina se găsește, în majoritatea cazurilor, în cantitate mică în numeroase, dar nu



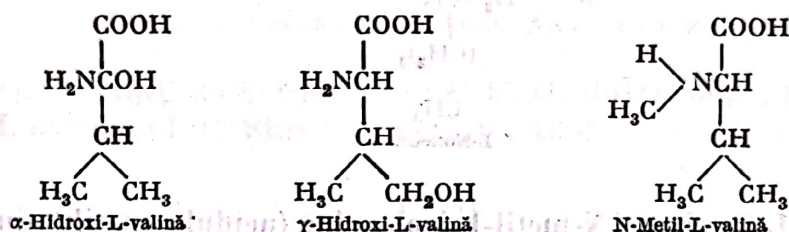
în toate proteidele vegetale și animale. În cantitate mai mare valina se găsește în proteidele din semințele de in (12,7%) (F. W. Foreman, 1911), de *Cucurbitaceae* (6—7%) (E. L. Smith și colab., 1920), *Phaseolus aureus* (6,2%) (W. E. Belton și C. A. Hoover, 1948) etc. Valina a fost găsită în stare liberă în lucernă (H. B. Vickery, 1925), germenii de secară (H. Friesse și colab., 1942), *Trichophyton asteroides* (K. Okazaki și O. Tamemasa, 1956). Din antibioticul actinomicina B și C a fost izolată D-valina (C. E. Dalglish și A. R. Todd, 1949; H. Brockmann și colab., 1951).

Gustul valinei este amărui-dulce. În fermentația alcoolică drojdia transformă valina în alcool izobutlic.

α -Hidroxi-L-valina (acidul α -amino- α -hidroxiizoamilic) intră ca și α -hidroxi-L-alanina (v. p. 227) în constituția unor alcaloizi din *Secale cornutum* și se obține prin hidroliza acestora (A. Stoll și colab., 1951).

γ -Hidroxi-L-valina a fost găsită în *Kalanchoe daigremontiana* (I. K. Polland și colab., 1958).

N-Metil-L-valina (acidul N-metil- α -aminoizovalerianic) intră în constituția unor antibiotice izolate din fusarii (P. A. Plattner și U. Nager, 1948; H. Brockmann și colab., 1953).

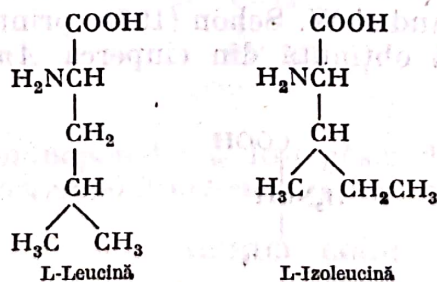


L(—)-Leucina (acidul α -aminoizobutilacetic) a fost descoperită de către M. Proust (1819) în hidrolizate de caș și găsită apoi de către H. Braconnot (1820) în hidrolizate de lână. Leucina intră în constituția tuturor proteidelor și se găsește în cantitate mai mare în unele proteine vegetale, cum sînt zeina (19—25%) (T. B. Osborne și S. H. Clapp, 1908; H. D. Dakin, 1923), edestina (7,4%) (E. L. Smith și R. D. Greene, 1947) etc. Leucina a fost găsită în stare liberă în semințe germinate și în *Trichophyton asteroides* (K. Okazaki și O. Tamemasa, 1956).

Leucina este greu solubilă în apă.

În constituția unor antibiotice cum sînt gramicidina și polimyxinele, intră D(+)-leucina (R. M. L. Syngé și colab., 1943; A. H. Gordon și colab., 1943; T. S. G. Jones, 1948; D. N. Peterson și colab., 1949).

Drojdia transformă L(—)-leucina în fermentația alcoolică în izoleucină și în alcool izoamilic.



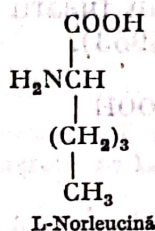
L(+)-Izoleucina (acidul α -amino- β -metil- β -etilpropionic) a fost găsită pentru prima dată de către F. Ehrlich (1903) în melasa de sfeclă de zahăr. Izoleucina apare în numeroase proteine vegetale (E. L. Smith și R. D. Greene, 1947; L. W. Mc Elroy și colab., 1947).

În apă izoleucina este mai ușor solubilă decît leucina. Dispunînd de 2 atomi de carbon asimetrici, izoleucina există sub 4 forme optice active.

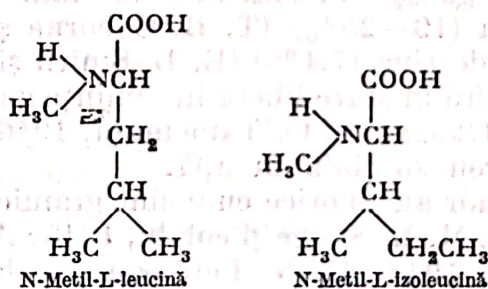
În fermentația alcoolică drojdia transformă izoleucina în alcool (+)-amilic (optic activ).

Din antibioticul bacitracina a fost izolată D-leucina (L. C. Craig și colab., 1949).

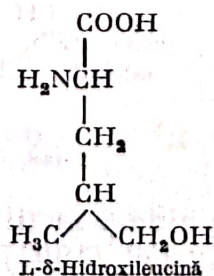
L(+)-Norleucina a fost semnalată într-un singur caz în regnul vegetal și anume în hidrolizatul proteidelor din *Ricinus communis* (R. Nuccorini, 1934).



N-Metil-L-leucina și N-metil-L-izoleucina (acidul α -metilamino-izobutil-acetic și acidul α -metilamino- β -metil- β -etilpropionic) participă alături de N-metil-L-valină la construcția antibioticelor izolate din fusarii (Pl. A. Plattner și U. Nager, 1948).

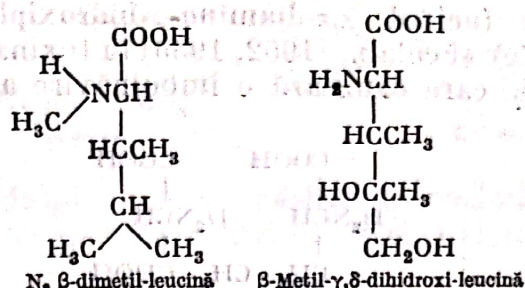


L- δ -Hidroxileucina (acidul α -amino- δ -hidroxiizobutilacetic) a fost găsită de către Th. Wieland și W. Schön (1955) printre produși de hidroliză ai faloidinei, toxină obținută din ciuperca *Amanita phalloides*. În

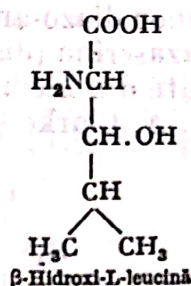


hidrolizatele acestei toxine se găsesc și alți aminoacizi, ca alanina, treonina, cistina, hidroxiprolina și oxitriptofanul (v. p. 273).

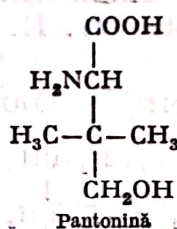
N, β -Dimetil-leucina este un constituent al antibioticului etamicina (J. C. Sheehan și colab., 1957). β -Metil- γ , δ -dihidroxi-leucina s-a obținut alături de alți aminoacizi, prin hidroliza heptapeptidei α -amanitina v. p. 273).



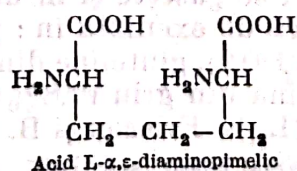
Printre produșii de hidroliză ai antibioticului telomicină a fost găsită β -hidroxi-L-leucina (J. C. Sheehan și colab., 1962).



Pantonina a fost izolată din hidrolizatul celulelor de *Escherichia coli* (W. W. Ackermann și H. Kirby, 1948). Este poate un precursor în biosinteza acidului pantotenic (p. 641).



Acidul L- α,ϵ -diaminopimelic a fost găsit de către E. Work (1950) în bacteria *Corynebacterium diphtheriae* și mai târziu în numeroase alte

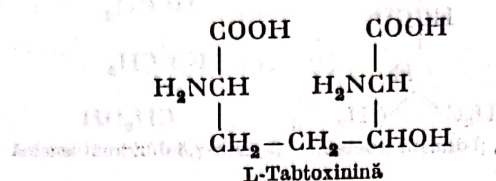


bacterii, în care apare atât liber, cât și sub formă de polipeptide (R. L. M. Synge, 1954; M. Ikawa și J. S. O. Barr, 1955).

A mai fost izolat din algele *Chlorella ellipsoidea* (F. Fujiwara și S. Akabori, 1955).

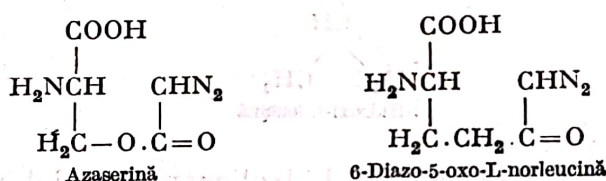
Aminoacidul este optic inactiv și corespunde probabil formei mezo.

L-Tabtoxinina (acidul α,ϵ -diamino- β -hidroxipimelic) a fost găsită de către D. W. Wolley și colab., (1952, 1955) în toxina secretată de bacteria *Pseudomonas tabaci*, care cauzează o îmbolnăvire a tutunului.

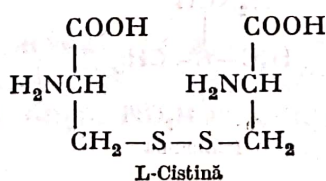


Configurația la atomul C_3 din molecula tabtoxininei nu este încă precizată.

Interesantă este apariția unor diazo-aminoacizi în mediile de cultură a unor microorganisme. Astfel azaserina (diazo-acetil-L-serina) și **6-diazo-5-oxo-L-norleucina** au fost izolate din mediile de cultură de *Streptomyces* (S. A. Fusari și colab., 1954; D. A. Clarke și colab., 1956).



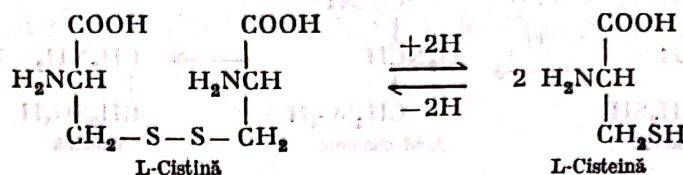
Aminoacizi sulfurați și derivați. **L(—)-Cistina** (acidul α -diamino- β -ditiolactic) este un aminoacid sulfurat foarte răspândit în natură. A fost descoperit de către W. H. Wollaston (1810) în calculii



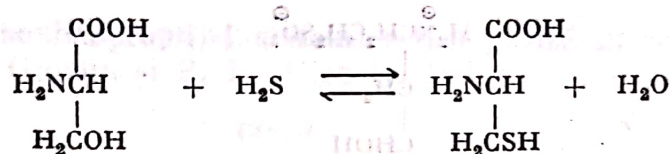
urinari și izolat de către K.A.H. Mörner (1899) din produșii de hidroliză ai cheratinei din păr. Cistina se găsește și în numeroase proteide vegetale în cantitate de 0,5–4,5%, ca de exemplu în: proteide din cartofi (4,4%) (B. Sjollem și J. J. Rinkes, 1912), gluteline din orz și secară (F. A. Csonka și D. B. Jones, 1929), gliadină din grâu (2,8%) (A. Pereira, 1953). A fost găsită liberă în alge marine (L. E. Ericson și B. Carlson, 1954).

În apă cistina este foarte greu solubilă (1 : 9000); se solvă ușor în acizi minerali. Prin încălzire cu HCl la 165°C (—)-cistina se racemizează. Sub acțiunea alcaliilor, oxidanților, cianurilor, sulfiților și sulfurilor, cistina se scindează la nivelul legăturii disulfidice.

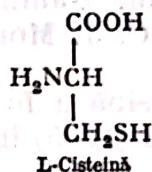
Cistina liberă funcționează ca sistem redox datorită ușurinței cu care poate trece prin scindare reductivă în cisteină



În celulele de drojdie a fost găsită o enzimă (serinsulfhidraza) în prezența căreia se formează cisteina din serină și H_2S (K. Schlossmann și F. Lynen, 1957)



L(+)-Cisteina (acidul α -amino- β -tiolactic) apare printre produșii de hidroliză ai proteidelor care conțin cistină în urma scindării reductive a acesteia (v. L(-)-cistina). Cisteina participă și ea la construcția unor proteide

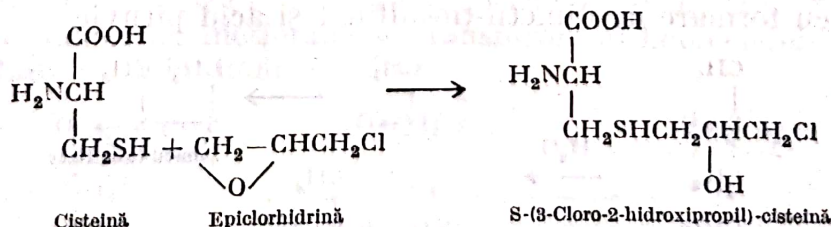


vegetale, ca de exemplu la cea a edestinei și a fost găsită liberă în semințele de *Pisum sativum* (A. Kozlovski, 1926), rădăcinile și frunzele de *Brassica rapa* (C. J. Morris și J. F. Thompson, 1956) și alte organe vegetale.

Spre deosebire de cistină, cisteina este destul de ușor solubilă în apă.

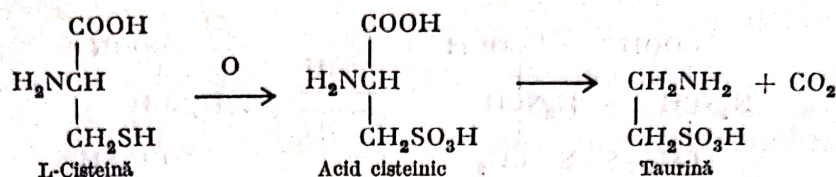
Sub acțiunea oxigenului din aer și a oxidanților, cisteina se oxidează ușor trecând în cistină. Oxidarea este catalizată de săruri de fier. În urma oxidării în cistină valoarea activității optice crește foarte mult.

Cisteina reacționează cu epiclorhidrină cu formare de S-(3-cloro-2-hidroxiopropil)-cisteină (A. Zilkha și M. Weinstein, 1962)

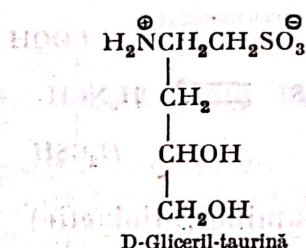


În organismul omenesc și al animalelor se formează din cisteină, prin oxidarea grupării $-\text{SH}$ în $-\text{SO}_3\text{H}$ urmată de decarboxilare, taurina,

care se găsește cuplată cu acizii biliari, de exemplu sub formă de acid taurocolic



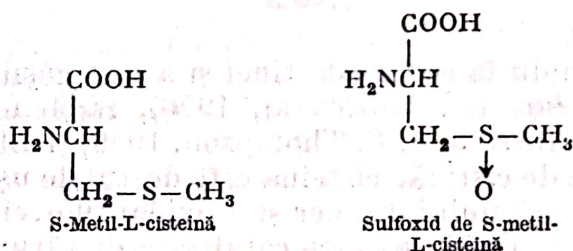
Taurina a fost găsită în cantități mici alături de N-(D-2,3-dihidroxi-n-propil)-taurină, numită D-gliceril-taurină (p. t. 163–164,5°C, $[\alpha]_D^{23} - 19^\circ$), în algele roșii *Gigartina leptorhynchos* (B. Wickberg, 1956).



În algele roșii *Chondrus ocellatus*, *Necdelsea yendoana* și *Iridaea vovucopiae* a fost găsită N-(1-carboxietil)-taurina.

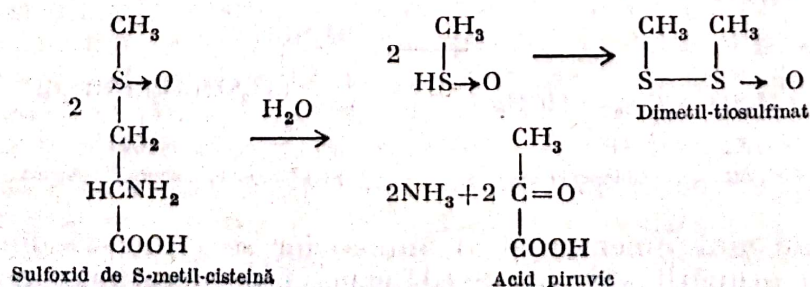
(-)-S-Metil-L-cisteina (acidul α -amino- β -metiltiolactic) a fost găsită de către J. F. Thompson și C. J. Morris (1956) liberă în boabele de fasole (*Phaseolus vulgaris*).

Sulfoxidul de S-metil-L-cisteină a fost găsit aproape simultan de către R.L.M. Synge și J.C. Wood (1955) în extracte de varză creată și în



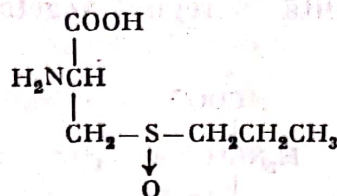
Allium cepa (ceapă) și de către C. J. Morris și J. F. Thompson (1956), în rădăcinile și alte organe de *Brassica rapa* și alte plante înrudite.

În ceapă măcinată sulfoxidul de S-metil-cisteină suferă o hidroliză enzimatică cu formare de dimetil-tiosulfinaț și acid piruvic



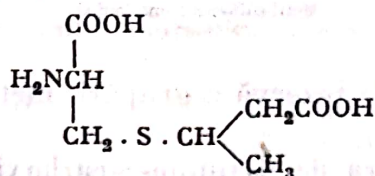
Dimetil-tiosulfatul este o substanță cu acțiune antibiotică (v. vol. II).

În ceapa măcinată a mai fost găsit sulfoxidul de n-propilcisteina (A. I. Virtanen și E. I. Matikkala, 1959; J. F. Carson și F. F. Wong, 1961)



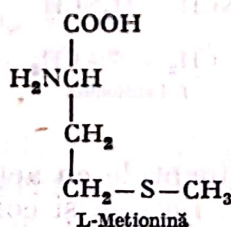
Sulfoxid de n-propilcisteină

S-(β-Carboxiizopropil)-L-cisteina a fost găsită în semințele de *Acacia millefolia* (R. Gmelin și P. K. Hietala, 1960).



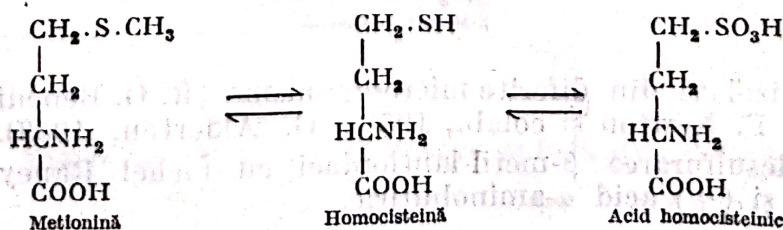
S-(β-Carboxiizopropil)-L-cisteină

L(-)-Metionina (γ-metiltioeterul acidului α-aminobutiric) a fost descoperită de către I. H. Mueller (1922) în hidrolizate de caseină. Metionina se găsește în cantitate de 1—4% în numeroase proteide vegetale,



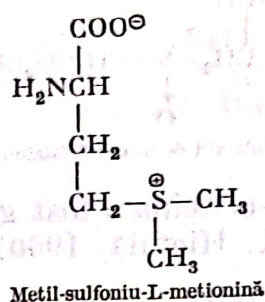
ca de exemplu globulinele din semințele de tomate (3,14%) (H. D. Baernstein, 1932), proteidele din semințele de cereale (2,5—4,1%) (W. H. Riesen și colab., 1946) etc. Metionina apare în stare liberă în semințele de ierburi (G. S. Rabidean, 1952), *Spirodela polyrrhiza* (M. Kesér, 1956), plantulele de *Phyllostachys edulis* (T. Shibamoto și colab., 1956) etc.

Prin demetilare metionina se transformă în homocisteină, care trece prin oxidare în acid homocisteinic



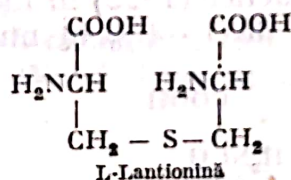
Metionina funcționează ca transmitător al grupării metil în reacțiile de transmetilare. Sub acțiunea acidului iodhidric concentrat gruparea metil se separă cantitativ sub formă de iodură de metil.

Metil-sulfoniu-L-metionina a fost descoperită de către R. A. Mc Roric și colab. (1954) în extracte de varză creță și alte legume. Metil-sulfoniu-metionina este foarte răspândită în regnul vegetal și îndeplinește probabil



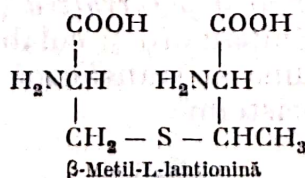
rolul de transmitător și de rezervă a grupării metil (F. Challenger și B. J. Hayward, 1954).

L-Lantionina (sulfura de β -amino- β -carboxietil) a fost găsită pentru prima dată de I. M. Horn și colab. (1941) în hidrolizate de lână și păr. Se mai găsește în proteidele din pene, în lactalbumină și printre produșii



de hidroliză acidă ai unor polipeptide cu acțiune antibiotică izolate din diferite microorganisme (N. J. Berrige și colab., 1952; R. G. Benedict și colab., 1953).

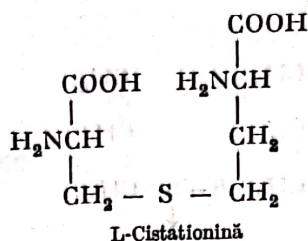
β -Metil-L-lantionina (α -metil-sulfura de β -amino- β -carboxietil) a fost găsită alături de lantionină în hidrolizatele unor polipeptide cu acțiune



antibiotică, izolate din diferite microorganisme (R. G. Benedict și colab., 1953; G. G. F. Newton și colab., 1953; G. Alderton, 1953).

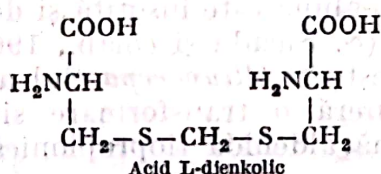
Prin desulfurarea β -metil-lantioninei cu nichel Raney se obține (–)-alanină și (+) acid α -aminobutiric.

L-Cistationina a fost izolată de către N. H. Horowitz (1947) în stare cristalină din ciuperca *Neurospora crassa*, după iradierea acesteia cu lumină ultravioletă sau cu radiații Röntgen.



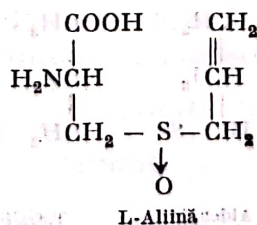
După M. J. Home și B. D. Jones (1941) un analog al cistationinei, în care sulful este înlocuit cu seleniu s-ar găsi în semințele de cereale și de mazărice (*Vicia*), atunci când plantele sînt crescute pe soluri bogate în seleniu.

Acidul L-djenkolic (djengkolic) a fost găsit pentru prima dată de către A. G. van Veen și A. Y. Hyman (1935), în urina locuitorilor din Java, după ce aceștia consumaseră fasolea djenkol (*Pithecolobium lobatum*).



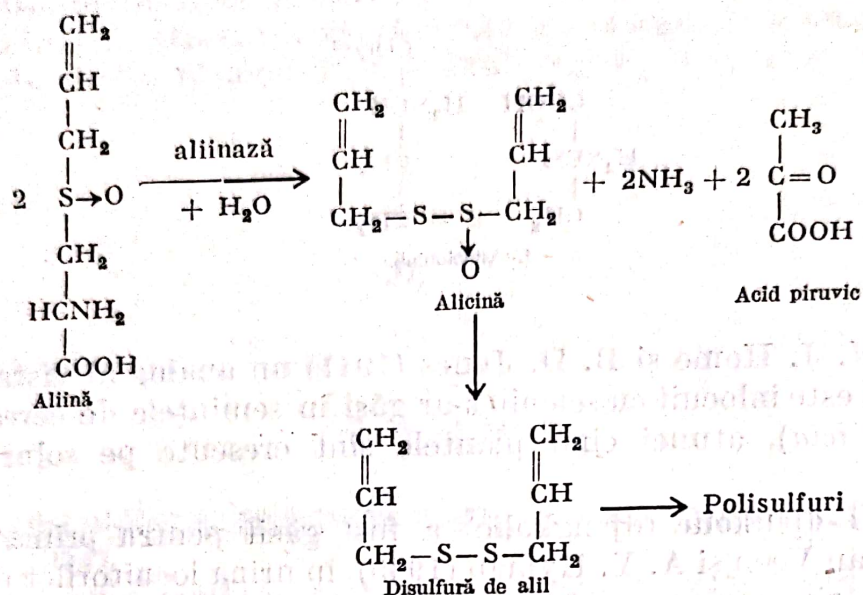
Mai tîrziu G. Agren și S. Eklund (1952) au arătat că acidul djenkolic este destul de răspîdit în proteidele din diferite organe ale vitelor. Aminoacidul a fost găsit liber în fasolea djenkol (A. G. van Veen și H. E. Latuasan, 1950).

L-Aliina (sulfoxidul de S-alil-L-cisteină) a fost izolată de către A. Stoll și E. Seebeck (1948) din *Allium sativum* (usturoi) în stare crista-



lină. Aceiași autori au stabilit și structura substanței. Aliina este lipsită de miros.

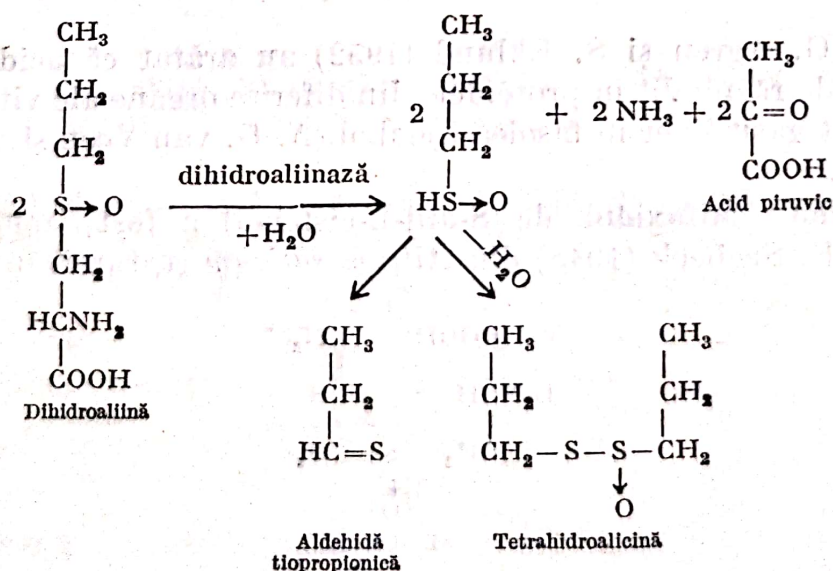
Sub acțiunea enzimei aliinază, aliina este scindată în alicină, NH_3 și acid piruvic. Din alicină se formează în continuare disulfura de alil și o serie de polisulfuri.



Alicina este o substanță cu proprietăți antibiotice (v. vol. II).

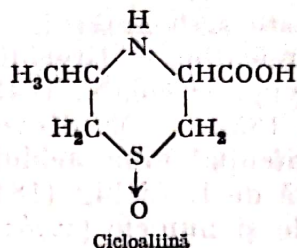
În *Allium sativum* L-aliina este însoțită și de produsul nesulfoxidat, adică de S-alil-L-cisteină (S. Susuki și colab., 1961).

Dihidroaliina se găsește în *Allium cepa*. Sub acțiunea enzimei dihidroaliinază, dihidroaliina suferă o transformare similară cu cea a aliinei, trecând în tetrahydroalicină, aldehydă tiopropionică și acid piruvic (E. F. Kohman, 1947)



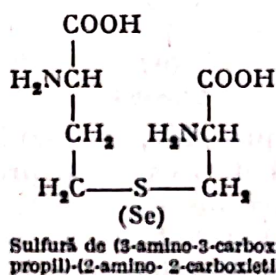
Aldehydă tiopropionică pare să fie principiul iritant al cepii. Tetrahydroalicina manifestă proprietăți antibiotice (v. vol. II).

În ceapă a fost găsită și cicloaliina, un nou tip de aminoacid care nu manifestă acțiune antibiotică (A. J. Virtanen și E. J. Matikkala,



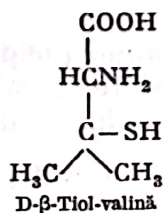
1957/58). Conținutul cel mai ridicat în cicloaliină a fost găsit în ceapa din R. P. Ungară.

Sulfura de (3-amino-3-carboxipropil) — (2-amino-2-carboxietil) și produsul corespunzător conținând seleniu în loc de sulf au fost izolate din proteidele grâului devenit toxic și din frunzele de *Astragalus pectinatus*, crescute

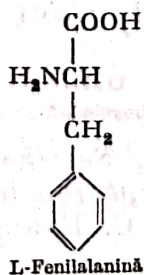


în soluri ce conțin seleniu (M. J. Horn și D. B. Jones, 1936, 1940/41).

D-β-Tiol-valina este un aminoacid din seria D ce a fost obținut prin hidroliza antibioticului penicilina (E. Chain, 1948).



SERIA CICLICĂ. L (—)-Fenilalanina (acidul β-fenil-α-aminopropionic) a fost găsită pentru prima dată de către E. Schulze și I. Barbieri (1881) în plantule de lupin. Fenilalanina se găsește liberă în sucule multor plante

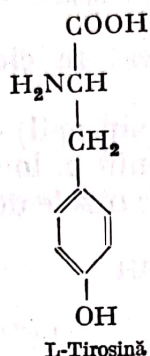


și participă cu 4—7% la construcția multor proteide (T. B. Osborne și colab., 1907/08; H. D. Dakin, 1923; E. S. Smith și R. D. Greene, 1947; E. B. Slack, 1948).

Gustul fenilalaninei este slab amărui.

Din antibiotice ca gramicidina S, tirocidină și altele, a fost separată D-fenilalanina (R. M. L. Synge și colab., 1943; A. H. Gordon și colab., 1943; L. C. Craig și colab., 1952; C. M. Stevens și colab., 1955).

L(—)-Tirosina (hidroxifenilalanina, acidul p-hidroxi-β-fenil-α-amino-propionic) a fost descoperită de I. Liebig (1846) în produșii de hidroliză alcalină ai caseinei, de unde și numele (τυρός = caș). Tirosina intră în



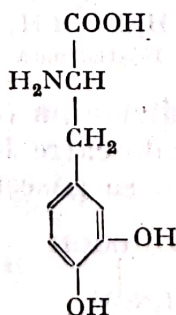
constituția celor mai multe proteide, în cazul celor vegetale cu 3—7%. În cantitate mai mare s-a găsit tirosina în proteidele din porumb (10%) (F. Kutscher, 1903), simburii de castraveți, pepeni, bostani (4—5%) (E. L. Smith și R. D. Greene, 1947), *Lathyrus sativus* (V. V. Palasé și colab., 1949) etc. Se separă ușor din proteide prin hidroliză acidă.

Tirosina este foarte greu solubilă în apă.

Enzima tirosinaza, care apare în plantele bătrâne înainte de uscare, transformă tirosina în acid hemogentisinic, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

În fermentația alcoolică drojdia transformă tirosina în alcool phidroxifeniletic.

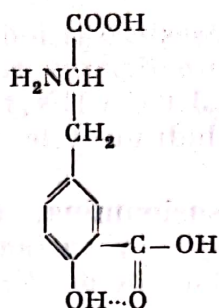
(—)-3,4-Dihidroxifenil-L-alanina (acidul 3,4-dihidroxi-β-fenil-α-amino-propionic) a fost găsită în diferite organe de *Vicia faba* (T. Torquati, 1913; M. Guggenheim, 1913), semințele de *Mucuna pruriens* (M. Damo-



3,4-Dihidroxifenil-L-alanină

dan și R. Ramaswamy, 1937), *Sarothamnus scoparius* (P. Correale și E. Cortese, 1953), în latexul de *Euphorbia lathyris* (I. Liss, 1961) și în extractele multor altor plante (W. C. Evans și H. S. Raper, 1937). Este ușor autooxidabilă.

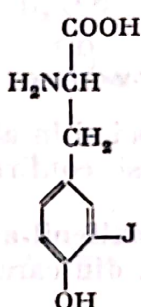
Din semințele de *Reseda odorata* a fost izolată **m-carboxi-L-tirosina** (P. O. Larsen și A. Kjaer, 1962).



m-Carboxi-L-tirosină

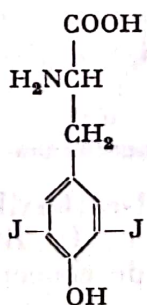
În natură se întâlnește o serie de derivați halogenați ai tirosei, în primul rând derivați iodurați.

Monoiodtiroșina (3-iodtiroșina) a fost identificată în hidrolizatele proteidelor din algele *Laminaria flexilis* și *saccharina* (J. Roche și Y. Yagi, 1953) și *Porphyra umbilicalis* (C. B. Coulson, 1954).



Monoiodtiroșină

Acidul iodgorgoic (3,5-diiodtiroșina) descoperit de E. Drechsel (1896) în proteidele coralilor *Gorgonia carolinii*, a fost izolat de către H. L. Wheeler și L. B. Mendel (1910) din spongină, o proteidă din buretele *Eus-*



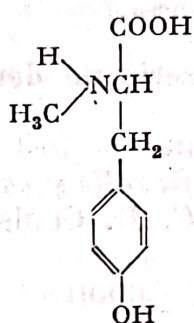
Acid iodgorgoic

pongia officinalis. În cantitate mică acidul iodgorgoic se găsește în *Laminaria* sp. și alte alge marine (J. Roche și colab., 1949, 1953; C. B. Coulson, 1954).

Un derivat analog bromurat, 3,5-dibromtirozina, numit **acidul bromgorgoie**, a fost izolat de către C. Th. Mörner (1913) din scheletul coralei *Primnoa lepadifera*.

În țesuturile tiroide se găsește o triiodtirozină, iar în glanda tiroidă hormonul tiroxina, care este un derivat tetraiodurat al eterului fenilic al tirozinei, $\text{HOC}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{OC}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$. În cantitate mică tiroxina a fost identificată în hidrolizatele proteidelor unor alge marine (C. B. Coulson, 1954).

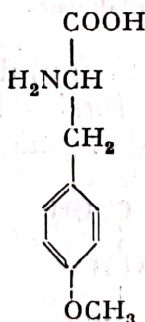
L (+)-N-Metil-tirosina (surinamina, angelina, andirina), izolată mai întâi din scoarța de *Geoffroya surinamensis* = *Andira retusa* (Fr. Hüttenschmid, 1824) și din rădăcinile de *Krameria triandra* (Ch. G. Wit-



L-N-Metil-tirosină

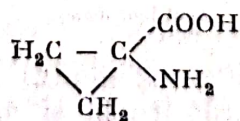
tstein, 1854), a fost găsită mai apoi și în alte *Andria* (D. Hiller-Bombien, 1892). Structura substanței a fost confirmată prin sinteză (E. Fischer și W. Lipschitz, 1915).

O-Metil-L (+)-tirosina (metoxifenil-alanina) intră în constituția substanței antibiotice puromicina, din care a putut fi izolată (C. W. Waller și colab., 1953).



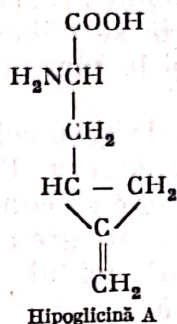
O-Metil-L-tirosină

Acidul 1-aminociclopropan-1-carboxilic a fost izolat din mustul anumitor soiuri de mere și pere (L. F. Burroughs, 1957). Aminoacidul apare în ultimile 3—4 săptămâni de coacere a fructelor.

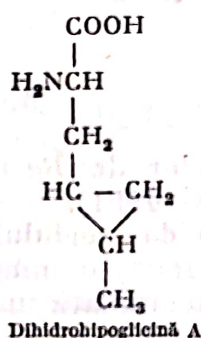


Acid 1-aminociclopropan-1-carboxilic

Hipoglicina A izolată din fructele de *Blighia sapida*, este un aminoacid care manifestă acțiune hipoglicemică (E. V. Ellington și colab., 1958; V. Renner și colab., 1958).



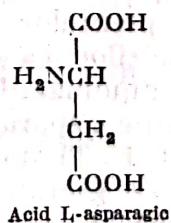
Hipoglicina A este însoțită de dihidrohipoglicina A (S. Wilkinson, 1958) și de hipoglicina B, care este o dipeptidă (v. 272).



AMINOACIZI CU CARACTER ACID (MONOAMINO-DICARBOXILICI) ȘI DERIVAȚI

Aminoacizii cu caracter acid aparțin, cu o singură excepție, seriei aciclice.

Acidul L(+)-asparagic (acidul aspartic, acidul aminosuccinic) a fost preparat pentru prima dată din asparagină de către A. Plisson (1827) și izolat mai întâi de către C.H.L. Ritthausen (1868) din diferite proteide vegetale.

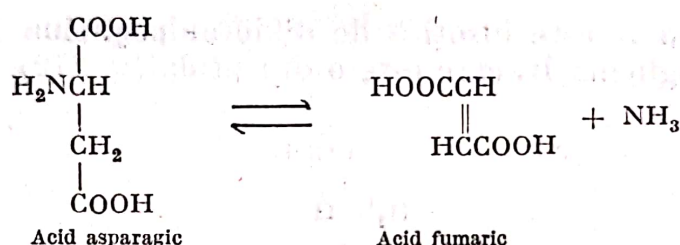


Acidul asparagic participă la construcția proteidelor animale și vegetale cu caracter neutru și acid. Proteidele vegetale mai bogate în acid

asparagic sînt edestina (12%) și glicinina (9—14%) (M. J. Levyant și colab., 1952), stizolobina din boabele de *Stizolobium niveum* (9,2%) (D. B. Jones și C. O. Johns, 1919), proteidele din migdale (8,5%) (R. Barré, 1953), proteidele din malizaza din *Aspergillus oryzae* (16,2%) (S. Akabori și colab., 1954) etc. Acidul asparagic se eliberează ușor din proteide prin hidroliză. În semințele plantelor și în plantule acidul asparagic se găsește și liber.

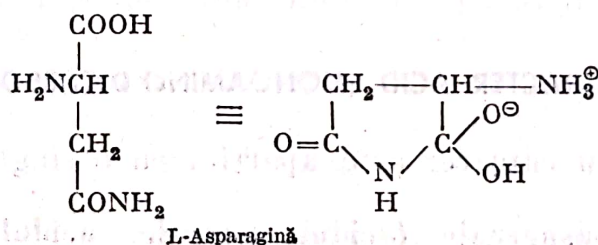
Acidul asparagic este destul de greu solubil în apă (la 17° C solubilitatea este 1 : 236). Soluția are gust acru. Punctul izoelectric este situat la pH 2,8. La titrare acidul asparagic se comportă ca un acid monobazic. Sarea de calciu a acidului asparagic este greu solubilă în amestec alcool-apă.

Enzima aspartaza transformă acidul asparagic în acid fumaric și amoniac. Reacția este reversibilă



Din hidrolizatele celulelor de *Bacillus brevis* a fost izolat acidul D-asparagic (C. M. Stevens, 1951).

L(—)-Asparagina (β-amida acidului L(+)-asparagic) a fost descoperită de către Delaville (1802) în mugurii de sparanghel (*Asparagus officinalis*), unde se găsește acumulată în cantitate relativ mare. Aspara-



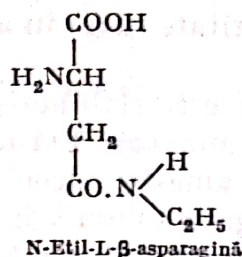
gina apare liberă în numeroase organe vegetale, îndeosebi în rădăcini și în embrioni. Ea participă de asemenea la construcția proteidelor vegetale, din care se obține prin hidroliză. În cantitate mai mare asparagina se acumulează în mugurii și lăstarii plantelor etiolate.

Sub acțiunea alcaliilor, a acizilor și a enzimei asparaginaza, asparagina se scindează în acid asparagic și amoniac. Prin fierbere cu apă L(—)-asparagina se racemizează. Comportările asparaginei justifică formularea ei ca amfion ciclic (F. C. Steward și J. F. Thompson, 1952).

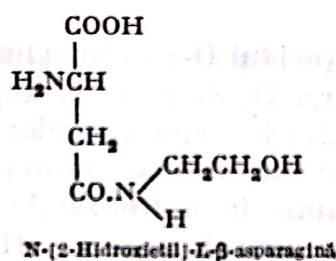
Asparagina joacă alături de glutamină un rol important în metabolismul azotat al plantei, îndeosebi ca rezervă de amoniac.

Asparagina constituie o substanță nutritivă foarte bună pentru ciuperci, alge și alte plante inferioare. Drojdia asimilează numai (—)-asparagina.

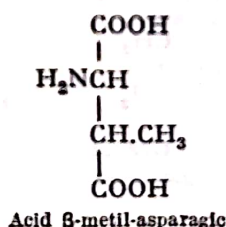
Se afirmă că în plantulele de *Lupinus albus* s-ar găsi D-asparagina (A. Piutti, 1887, 1923; H. Pringsheim, 1910).



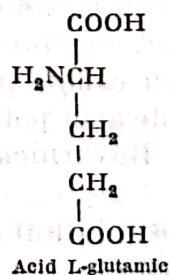
Din *Ecballium elaterium* a fost izolat N-etil-L-β-asparagina (D. O. Gray și L. Fowden, 1961) și în extractele de *Bryonia dioica* a fost identificată N-[2-hidroxietyl]-L-β-asparagina (L. Fowden, 1961).



În *Clostridium tetanomorphum* a fost găsit acidul β-metil-asparagie, care participă la reacții de transaminare (G. A. Galegov, 1961).



Acidul L(+)-glutamic (acidul L-α-aminoglutaric) a fost descoperit de C. H. L. Ritthausen (1866) în hidrolizatele de gluten. Acidul glutamic intră în constituția proteidelor animale și vegetale cu caracter neutru



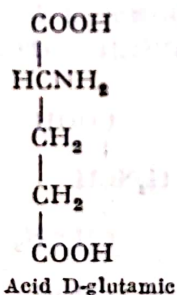
și acid. În cantitate mai mare se găsește în holoproteidele din semințele de cereale (30—43 %) (T. B. Osborne și R. D. Gilbert, 1906 ; H. D. Dakin, 1923 ; D. B. Jones și R. Wilson, 1929). Acidul glutamic se găsește și liber în plante, în semințe și în cantitate mare în alge (A. I. Virtanen și colab., 1948 ; L. Fowden, 1951).

Gustul acidului glutamic este slab acrișor. La încălzire cu Ba(OH)_2 acidul L(+)-glutamic se racemizează. Formează ca și acidul asparagic sare de calciu greu solubilă în amestec alcool-apă și spre deosebire de acidul asparagic o sare de zinc greu solubilă în apă.

În fermentația alcoolică acidul glutamic este transformat de drojdie în acid succinic.

Sarea de sodiu a acidului glutamic obținută din gliadină, din melasă sau din borhotul de la fabricarea spirtului, se utilizează în industria alimentară ca substantă de aromă (A. L. Malcenko și A. Z. Iakovenko, 1960).

Acidul D(—)-glutamic (acidul D- α -aminoglutaric) este cel mai frecvent semnalat aminoacid din seria D. Se găsește, după cum au arătat G. Ivanovics și V. Brucknen (1937) în masa capsulară a bacteriei *Bacillus anthracis*, ca singurul component al unei proteide acide imuno-specifice. Prezența acidului D-glutamic în hidrolizatele diferitelor proteide vegetale a fost semnalată de o serie de autori, astfel de către A. C. Chibnall



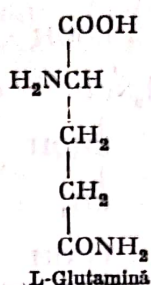
și colab. (1939) în gliadina din grâu și în edestina din cînepă și de către F. Kögl și H. Erxleben (1940) în orizenina din orez. W. A. Jacobs și L. C. Craig (1935) au găsit acidul D-glutamic în hidrolizatele de ergotinină.

Constatările lui F. Kögl și colab. (1939) că acidul D-glutamic se găsește în proteidele din tumorile canceroase, contestate de unii autori, au putut fi confirmate mai nou de numeroși cercetători.

Acidul D-glutamic apare în cazuri patologice în serul și urina bolnavilor și a fost găsit sub formă de acid poli-D-glutamic în microorganisme (M. S. Dunn și colab., 1947 ; M. Bovarnick, 1942 ; W. E. Hanby și H. N. Rydon, 1946).

Acidul D(—)-glutamic a fost obținut și prin sinteză enzimatică (V. L. Kretoivici și V. I. Iakovleva, 1960).

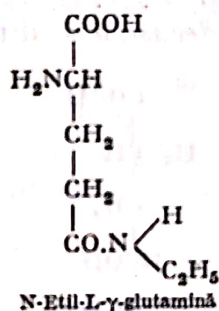
L(+)-Glutamina (β -amida acidului L(+)-glutamic) a fost izolată pentru prima dată de către E. Schulze și E. Bosshard (1883) din sfeclă. L(+)-Glutamina se găsește liberă în diferite organe vegetale și este un



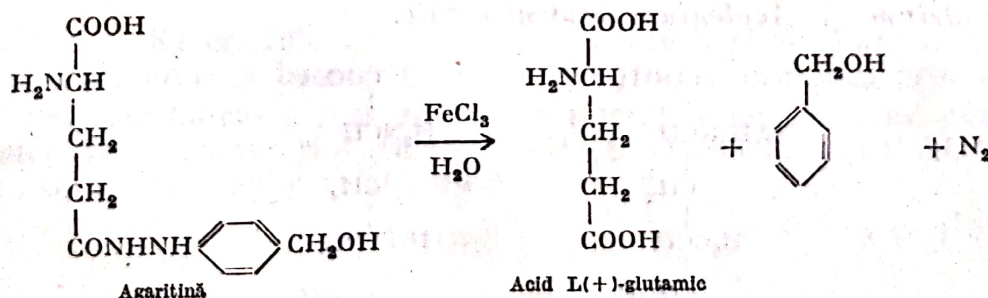
component al proteidelor vegetale (A. Stieger, 1913; M. Damodaran și colab., 1932; F. C. Steward și H. E. Street, 1946).

Enzima glutaminaza scindează L(+)-glutamina în acid L(+)-glutamic și amoniac.

În frunzele de ceai a fost găsită N-etil-L- γ -glutamina (J. Sakato, 1950)

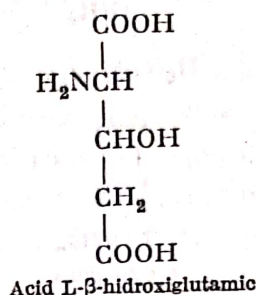


Agaritina este o β -N-(γ -L(+)-glutamil)-4-hidroximetilfenilhidrazină (p. t. 205—209°C, $[\alpha]_D^{25} + 7^\circ$), izolată din *Agaricus bisporus* (B. Levenberg, 1961; E. D. Daniels și colab., 1961). Sub acțiunea clorurii ferice agaritina se descompune în acid L(+)-glutamic, alcool benzilic și azot



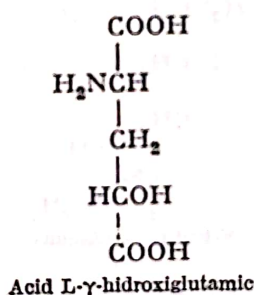
În *Agaricus bisporus* este prezentă o enzimă care eliberează acidul L-glutamic din agaritină. Structura agaritinei a putut fi confirmată prin sinteză (R. B. Kelly și colab., 1962).

Acidul L-β-hidroxiglutamic (acidul α-amino-β-hidroxiglutaric) a fost semnalat în proteidele din lapte și cereale (H. D. Dakin, 1918, 1923; D. B. Jones și colab., 1919, 1929) și liber în semințele de bostani (A. Len-



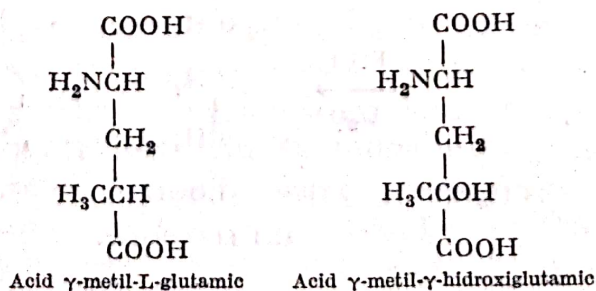
dle și W. Hansel, 1938). Cercetări mai recente, în care s-a făcut uz de cromatografia pe hîrtie, nu au putut confirma prezența acestui hidroxiaminoacid în materialele vegetale cercetate (C. E. Dent și D. J. Fowler, 1954).

Acidul L-γ-hidroxiglutamic (acidul α-amino-γ-hidroxiglutaric) a fost găsit de către A. I. Virtanen și P. K. Hirtala (1955), atît în stare liberă, cît și în proteidele din *Phlox decusata* și din *Linaria vulgaris*.



Acidul γ-hidroxiglutamic trece prin reducere în acid glutamic.

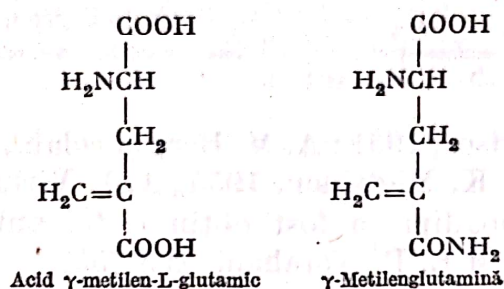
Acidul γ-metil-L-glutamic (acidul α-amino-γ-metilglutaric) și **acidul γ-metil-γ-hidroxiglutamic (acidul α-amino-γ-metil-γ-hidroxiglutaric)** au fost izolați de către A. I. Virtanen și colab. (1955/56) din ferigile *Phyllitis scolopendrium* și *Asplenium septentrionale*.



Acidul γ-metil-γ-hidroxiglutamic a fost găsit de către N. Grobelaar și colab. (1955) și într-o altă ferigă, *Adiantum pedatum*.

În *Julocroton montevidensis* a fost găsită fenetilimida acidului N-(α -metilbutiril)-glutamic, care a fost numită **julocrocină** (T. Nakano și colab., 1961).

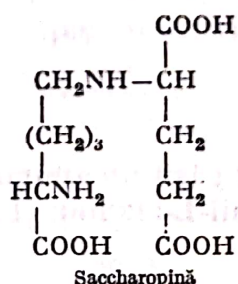
Acidul γ -metilen-L-glutamic (acidul α -amino- γ -metilenglutaric) și γ -metilenglutamina (amida acidului γ -metilen-L-glutamic) au fost găsite de către J. Done și L. Fowden (1952) în plante tinere de *Arachis hypogaea*.



Ambele substanțe au fost găsite și în *Tulipa gesneriana* (R. M. Zacharius și colab., 1954) iar γ -metilenglutamina s-a găsit și în mazăre (T. G. Hyde, 1956).

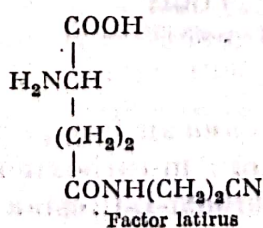
Din *Agaricus hortensis* a fost izolat acidul γ -(p-hidroxianilid)-glutamic, p. t. 228°C (J. Jadot și colab., 1960).

Din extractele de drojdie cu apă caldă s-a izolat prin cromatografie pe hîrtie un N-derivat al acidului glutamic, numit **saccharopina** (P. O.

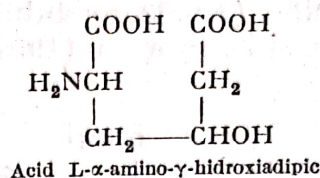
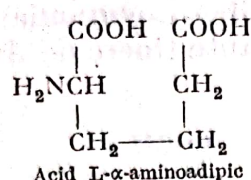


Larsen și A. Kjaer, 1961). Saccharopina poate fi considerată ca formată din acid glutamic și lizină. Structura ei a fost confirmată prin sinteză.

Factorul latirus a fost izolat din semințele de *Lathyrus pusillus* și *odoratus* (H. P. Dupuy și J. G. Lee, 1954; E. D. Schilling și F. M. Strong, 1954; G. F. Mc Kay și colab., 1955)



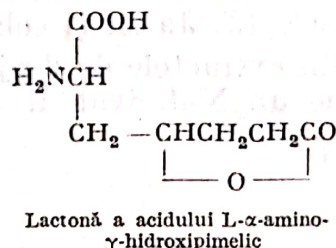
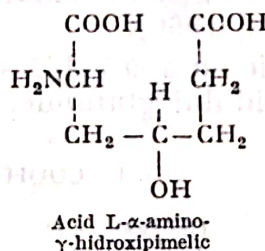
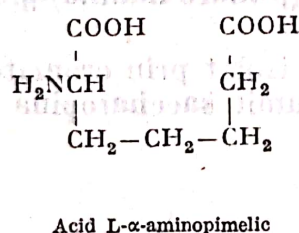
Acidul L- α -aminoadipic și acidul L- α -amino- γ -hidroxiadipic au fost găsiți mai întâi de către J. Blass și M. Macheboeuf (1946) în *Vibrio cholerae* și apoi și în cereale și multe alte plante, atât în stare liberă, cât și în proteidele



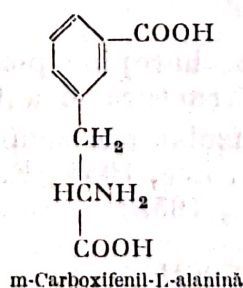
acestor plante (S. Windsor, 1951; A. M. Berg și colab., 1954; P. Boulanger și R. Osteux, 1954; J. K. Miettinen, 1955; A. I. Virtanen și colab., 1962).

Acidul D- α -aminoadipic a fost obținut din antibioticul cefalosporina (G. G. F. Newton și E. P. Abraham, 1954/55).

Acidul L- α -aminopimelic, acidul L- α -amino- γ -hidroxipimelic și lactona acestuia au fost găsiți de către A. I. Virtanen și colab. (1954) în feriga *Asplenium septentrionale*. Acidul α -amino- γ -hidroxipimelic a fost obținut sub formă lactonică. Cei doi aminoacizi se găsesc și în alte ferige.



În bulbii de *Iris* a fost găsit un aminoacid din seria ciclică cu caracter acid și anume m-carboxifenil-L-alanina (F. J. Thompson și colab., 1961)



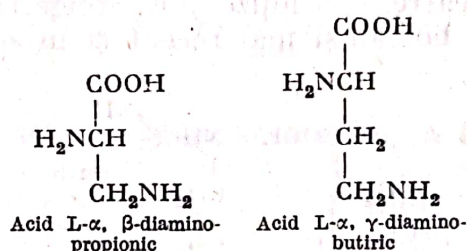
În semințele de *Lunaria annua* au fost găsiți, în afară de m-carboxifenil-L-alanină, încă alți doi m-carboxifenil-aminoacizi și anume m-carboxifenil-glicina și m-carboxi-L-tirosina (P. O. Larsen, 1962).

AMINOACIZI CU CARACTER BAZIC (DIAMINO-MONOCARBOXILICI)

Aminoacizii cu caracter bazic din regnul vegetal, caracterizați prin prezența în moleculă a două grupări— NH_2 , aparțin seriei aciclice.

Acidul L- α,β -diaminopropionic a fost izolat de către T. H. Haskell și colab. (1952) din viomicină, substanță antibiotică din *Streptomyces puniceus*. Nu a fost găsit pînă în prezent liber sau în proteide.

Acidul L- α,γ -diaminobutiric a fost găsit pentru prima dată de către J. R. Catch și T. S. G. Jones (1948) în polimixine, antibiotice din *Bacterium polymyxa* și *aerosporus*. A mai fost găsit de către D. H. Peterson

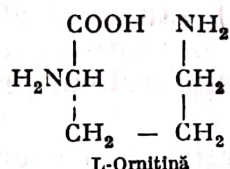


și L. M. Reinecke (1949) în circulină, antibiotic din *Bacterium circulans* și de către W. G. C. Forsyth (1955) în comirină, fungistatic din *Aspergillus*.

Acidul D- α,γ -diaminobutiric a fost izolat din antibioticul polimixina B (W. Hausmann și L. C. Craig, 1954).

Recent acidul L- α,γ -diaminobutiric a fost găsit liber în semințele de *Lathyrus tingitanus* (E. A. Bell și R. G. Foster, 1962).

L(+)-Ornitina (acidul α,δ -diaminovalerianic) a fost obținut de M. Jaffé (1877) din acidul ornitinic.



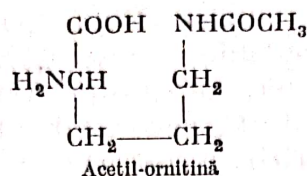
Ornitina se găsește în plantele superioare și în regnul animal mai mult sub forma derivatului numit arginină, din care se formează sub acțiunea enzimei arginaza. În cantitate mare ornitina apare în produșii de hidroliză ai tirocidelor, substanțe antibiotice izolate din *Bacillus brevis* (T. Gendre și E. Lederer, 1955) și din alte antibiotice (M. G. Brazhnikova și colab., 1955).

În cantitate mică ornitina a fost găsită liberă și combinată în *Asplenium nidus* (A. I. Virtanen și P. Linko, 1955) și în algele roșii *Chondrus crispus* (D. G. Smith și E. G. Young, 1955).

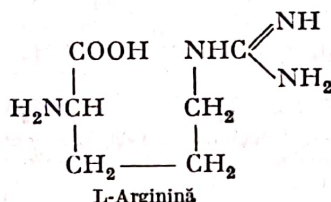
Ornitina trece prin decarboxilare în putrescină. Cu acidul benzoic ornitina formează un dibenzoilderivat, numit acid ornitinic.

D-Ornitina a fost obținută din polipeptida gramicidina, cu acțiune antibiotică, din *Bacillus brevis* (Sh. Otani și Y. Saito, 1955).

Acetil-ornitina a fost identificată în diferite organe de *Corydalis* sp. (R. H. F. Manske, 1937, 1940, 1946) și în *Asplenium* sp. (A. I. Virtanen și P. Linko, 1955).



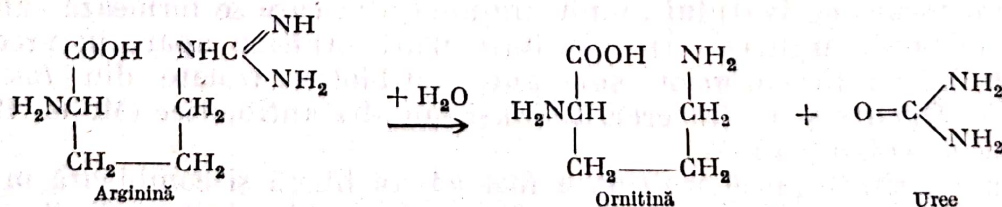
L(+)-Arginina (acidul α -amino- δ -guanidinvalerianic) a fost găsită pentru prima dată de către E. Schulze și E. Steigerer (1886) în plantulele etiolate de lupin și de bostan și mai recent și în semințele de lupin (J.



Przybylska, 1959). Arginina este foarte răspândită (E. Schulze și colab., 1896—1901), fiind un component al tuturor proteidelor. În regnul vegetal se găsește în cantitate mai mare în edestină (16,7%) și în globulinele din semințele de tutun (16,04%) (H. B. Vickery, 1940), în globulinele semințelor de *Cucurbitaceae* (16—18%) (E. L. Smith și R. D. Greene, 1947) și în algele roșii *Chondrus crispus* (D. G. Smith și E. G. Young, 1955). Arginina este un component al bufotoxinei, substanță otrăvitoare secretată de pielea broaștelor (*Bufo*).

Prin încălzire cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sau cu H_2SO_4 concentrat (+)-arginina se racemizează. Prin tratare cu o cantitate echimoleculară de NaOH în soluție apoasă arginina trece în citrulină. Prin decarboxilare trece în agmatină.

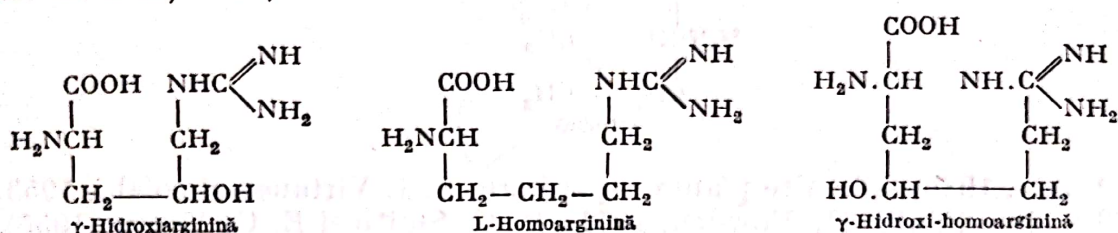
Sub acțiunea enzimei arginaza și a alcaliilor în exces, arginina se transformă în ornitină și uree



Arginina poate fi separată de ceilalți aminoacizi prin precipitare cu acid flavianic (acid 1-naftol-2,4-dinitro-7-sulfonic, galben de naftol S).

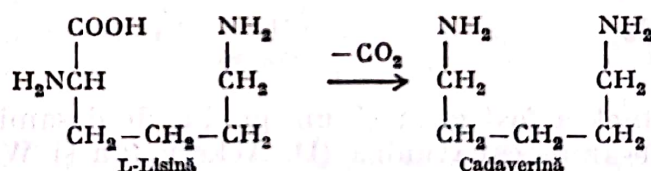
În mușchii nevertebratelor se găsesc derivați ai argininei, ca fosfoarginina și octopina.

Derivatul hidroxiilat al argininei, γ -hidroxiarginina a fost găsit în *Polychaira rufescens* (Y. Fugita, 1959/60) și în semințele de *Vicia* sp. (E. A. Bell și A. S. L. Tirimanna, 1963). În semințele de *Lathyrus sativus*, *cicera* și *clymenum* a fost identificat L-homoarginina (acidul α -amino- ϵ -guanidincapronic) (E. A. Bell, 1962) și γ -hidroxi-homoarginina (E. A. Bell, 1963)

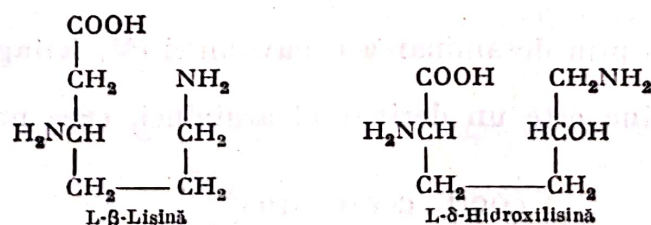


L(+) -Lisina (acidul α , ϵ -diaminocapronic) a fost descoperită de E. Drechsel (1889) în hidrolizate de caseină. Lisina este un component al multor proteide vegetale și animale. Unele proteide vegetale, ca de exemplu zeina din porumb și hordeina din orz, nu conțin lisină. Mai bogate în lisină sînt semințele necoapte și cele germinate (D. B. Jones și colab., 1919, 1921, 1925; A. C. Chibnall, 1924; A. N. Beloserski și J. J. Dubrovskaja, 1937).

Lisina trece prin decarboxilare în cadaverină. Cu acidul benzoic lisina formează un dibenzoilderivat, numit acid lisuric.



L- β -Lisina (acidul β , ϵ -diaminocapronic) a fost găsită mai întâi de către H. E. Carter (1952) în antibioticul streptotricină și apoi de alți cerce-

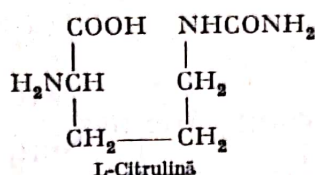


tători și în antibioticele streptolină, viomicină, roseotricină și geomycină (Th. H. Haskell și colab., 1952; E. E. v. Tamelen și E. E. Smissman, 1952/53; K. Nakanishi și colab., 1954; H. Brockmann și H. Musso, 1955).

L- δ -Hidroxislisina (acidul α , ϵ -diamino- δ -hidroxicapronic) a fost găsit în hidrolizatul unor proteide vegetale, de exemplu din semințele de pepeni,

bumbac, porumb etc. (S. B. Schryver și colab., 1925; D. D. van Slyke și colab., 1941; P. Desnuelle și S. Antonin, 1947; L. W. Inskip, 1951).

L(+)-Citulina (acidul δ -carbamino- α -aminovalerianic, δ -carbaminil-ornitina) a fost găsită în *Citrullus vulgaris* (Y. Koga și S. Otake, 1914;

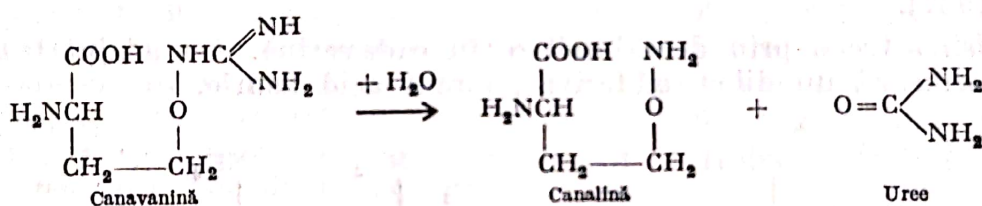


M. Wada, 1930) și în alte plante superioare (A. I. Virtanen și colab., 1953, 1955), cât și în alge (L. Fowden, 1951; D. G. Smith și E. G. Young, 1955).

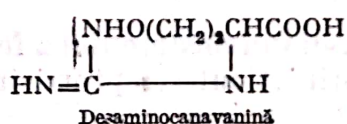
Citulina se obține din arginină, între altele prin tratarea acesteia în soluție apoasă cu o cantitate echimoleculară de hidroxizi alcalini și a fost preparată și prin sinteză (R. Dușinski, 1939).

L(+)-Canavanina a fost găsită de către M. Kitagawa și colab. (1930, 1933) în fasolea Jack (*Canavalia ensiformis*) și mai târziu în multe alte leguminoase (W. R. Fearon și E. A. Bell, 1955, 1958).

Enzima arginaza scindează canavanina în canalină și uree

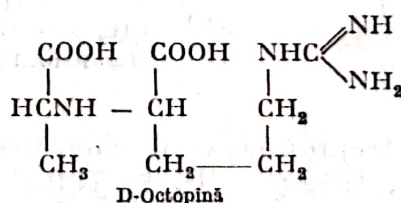


În fasolea Jack a fost găsit și un produs de desaminare a canavaninei și anume desaminocanavanina (D. Ackermann și W. Appel, 1939),



obținut și *in vitro* prin desaminarea canavaninei (M. Kitagawa și J. Tsukamoto, 1938).

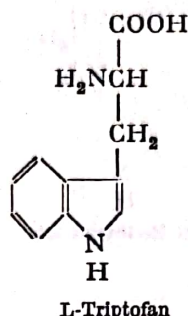
D(-)-Octopina este un derivat al argininei, care nu a fost găsită



pînă în prezent în plante, ci numai liberă în mușchii nevertebratelor *Octopus* și *Scallop* (S. Akasi, 1937).

AMINOACIZI HETEROCICLICI

Cu heterociclu conținând azot. L(—)-Triptofanul (acidul β -indol- α -aminopropionic) a fost descoperit de către R. Neumeister (1890)



în hidrolizatele diferitelor proteide. Structura triptofanului a fost stabilită de către A. Ellinger și C. Flamand (1907).

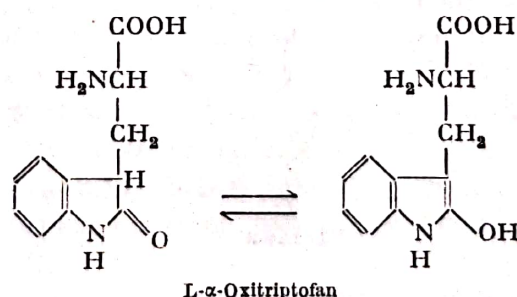
Triptofanul participă la construcția celor mai multe proteide vegetale și animale. În proteidele vegetale se găsește în cantitate de 0,1—2% (F. Kretz, 1922; D. B. Jones și colab., 1924/25, 1927; A. N. Beloserski și J. J. Dubrovskaja, 1937; Y. Moulé, 1951). În proteidele din algele marine s-a găsit 0,4—8,8% triptofan (M. Takagi, 1955). În fructe și în organele tinere ale plantelor triptofanul se găsește și liber (Th. J. de Man, 1943).

Triptofan liber a fost găsit și în ovarele de *Musa paradisiaca* (K. G. Shanmugavelu și G. Rangaswani, 1962).

În apă triptofanul este numai slab solubil. Sub acțiunea diferiților agenți chimici L(—)-triptofanul se racemizează ușor. La hidroliza acidă a proteidelor triptofanul este transformat într-un amestec de produși greu solubili și greu de separat, de culoare închisă (humine). Izolarea triptofanului din proteide nu reușește decât prin hidroliză menajată, enzimatică sau cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

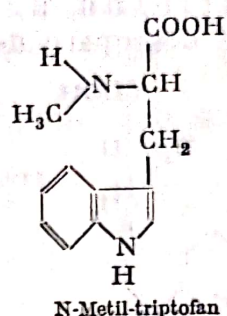
Prin oxidare și desaminare triptofanul se transformă în acidul β -indolil-acetic (p. 708).

L- α -Oxitriptofanul (acidul β -[α -indol]- α -aminopropionic) a fost găsit alături de alanină, treonină, cisteină, hidroxiprolină și δ -hidroxileucină



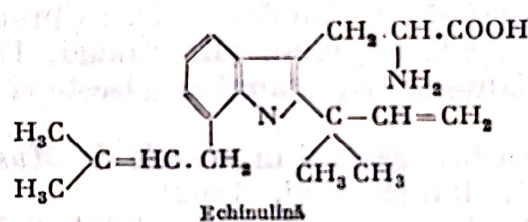
în hidrolizatele toxinei faloidina din ciuperca *Amanita phalloides* (H. Wieland și B. Witkop, 1940; M. Kotake și colab., 1952).

N-Metil-triptofanul (L(+)-abirina) a fost izolat din semințele de

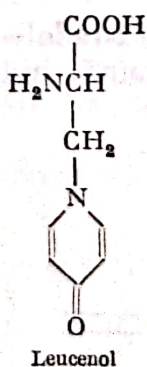


Abrus precatorius (N. Ghatak și R. Kaul, 1932; W. M. Cahill și R. W. Jackson, 1938).

Echinulina este un aminoacid indolic care a fost izolat din *Aspergillus glaucus* (G. Casnati și colab., 1962).

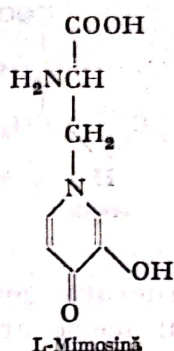


Leucenolul (N-[β-amino-β-carboxietil]-piridona) a fost găsit în frunzele de *Leucaena glauca* (A. F. Bickel și J. P. Wibaut, 1946) și de *Mimosa pudica* (R. J. C. Kleipool și J. P. Wibaut, 1950).

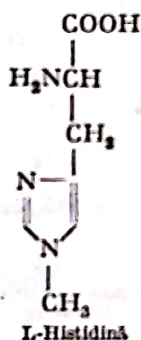


L(—)-Mimosina (N-[β-amino-β-carboxietil]-3-hidroxi-piridona) a fost găsită pentru prima dată de către I. Reuz (1936) în *Mimosa pudica*.

A mai fost izolată din semințele și frunzele de *Leucaena glauca* (M. Mascre, 1937; A. F. Bickel, 1947; A. R. Carangal și A. D. Catindig, 1956).



L(—)-Histidina (acidul β -imidazol- α -aminopropionic) a fost descoperită simultan de către S. G. Hedin (1896) și A. Kossel (1896) în sturină, protamină din sperma peștelui *Acipenser sturio*. Histidina



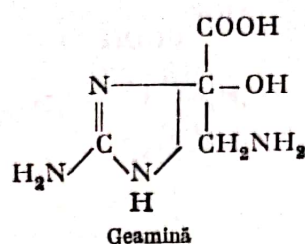
este un component al aproape tuturor proteidelor vegetale și animale. La construcția proteidelor vegetale histidina participă cu 0,5—3%; în cantitate mare histidina se găsește în sturină (12,9%), edestină (4%) (A. Kiesel și S. Kusmin, 1936), globuline din semințele de tomate și *Cucumis melo* (3,8—4,2%) (C. E. F. Gersdorff și colab., 1922, 1928), proteidele din Diatomee (5%) (A. Mazur și H. P. Clarke, 1942) etc. Histidina apare în cantități mici și liberă în plantule, polen și diferite alte organe vegetale (N. J. Vasiliev, 1901; A. Kiesel, 1922, 1924; M. Sumi, 1928 ș. a.).

Histidina are gust dulce. Cu o soluție alcalină de acid sulfanilic, histidina dă o colorație roșie (reacția Pauly).

Enzima histidaza transformă histidina în acid glutamic. Prin decarboxilare sub acțiunea enzimei histidindecarboxilază, histidina trece în histamină.

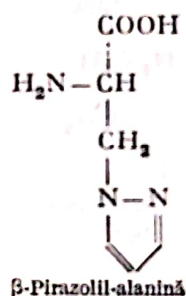
Un produs de degradare a histidinei, acidul urocanic, a fost găsit în germenii de *Phaseolus aureus* și în *Micrococcus lysodeikticus* (J. Gergoire și colab., 1959).

Geamina (roseonina) este un aminoacid bazic cu structură amino-imidazolică, găsit de către K. Nakanishi și colab. (1954) în antibioticele

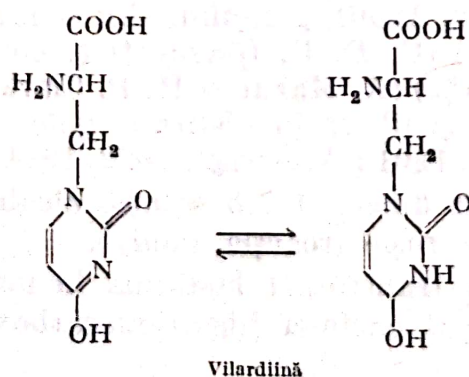


geomicina și roseotricina. Structura geaminei nu este încă stabilită cu certitudine, dar este probabil aceea arătată mai sus (H. Brockmann și H. Musso, 1955).

În semințele de *Citrullus vulgaris* a fost găsită (–)-β-pirazolil-alanina (acidul L-α-amino-β-(pirazolil-N)-propionic) (S. Shinano și T. Kaya, 1957; F. F. Noe și L. Fowden, 1959), a cărei structură a fost confirmată prin sinteză (N. Sugimoto și colab., 1960).

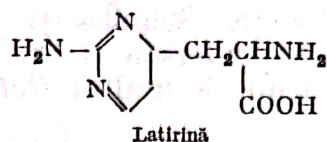


Vilardiina este un aminoacid, în care heterociclul este forma tautomeră a dihidroxi-pirimidinei (uracil), izolat din semințele de *Acacia willaridiana* și alte sp. (R. Gmelin, 1959, 1961), a cărei structură a putut



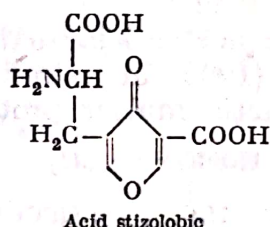
fi confirmată prin sinteză (G. Shaw și J. H. Dewar, 1961; A. Kjaer și colab., 1961).

Latirina este o β -(2-aminopiridin-4-il)-alanină, care a fost găsită în semințele de *Lathyrus tingitanus* (E. A. Bell și R. G. Foster, 1962).



Din semințele de *Lathyrus dymenum* a fost izolat acidul α -amino- ε -guanidino-capronic (clorhidrat, p. t. 206°C).

Cu heterociclu conținând oxigen. Acidul stizolobic a fost izolat din *Stizolobium hassjoo*, *deeringianum*, *utilis* și alte sp., unde

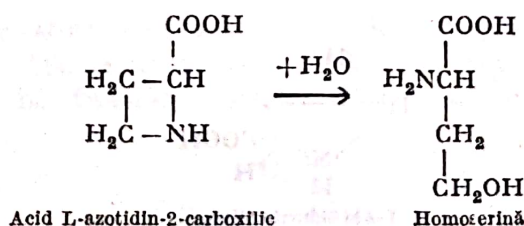


apare în diferite organe (S. Hattori și A. Kamamine, 1959). Acidul stizolobic este însoțit de acid stizolobinic, cu structură încă neprecizată.

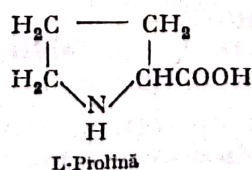
IMINOACIZI ȘI DERIVAȚI

Acidul L-azotidin-2-carboxilic a fost descoperit de către A. I. Virtanen și P. Sinko (1955) în *Polygonatum officinale* și de către L. Fowden (1955) în lăcrămioare (*Convallaria majalis*).

Prin hidroliză acidul L-azotidin-2-carboxilic trece în homoserină



L(—)-Prolina (acidul 2-pirolidincarboxilic) a fost găsită de către E. Fischer (1901) în hidrolizatele de caseină. Prolina se găsește în aproape



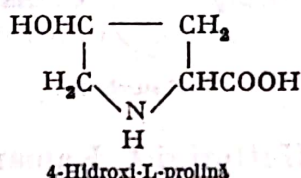
toate proteidele vegetale și animale. În regnul vegetal ea apare în cantitate mai mare în prolaminele din cereale (T. Osborne și colab., 1907—1911). Prolina apare liberă în multe organe vegetale, ca de exemplu în plantulele de *Lupinus albus* (E. Schulze și E. Winterstein, 1905), în polenul multor plante (R. J. Anderson și W. L. Kulp, 1922; A. I. Virtanen și S. Kari, 1955), în frunzele multor *Rutaceae* (K. V. Giri și colab., 1952) etc.

Spre deosebire de majoritatea celorlalți aminoacizi, prolina este solubilă în alcool. Caracteristic este precipitarea ei cu combinațiile complexe de crom, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ și $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]$.

D-Prolina a fost obținută prin hidroliza alcaloizilor de ergot (S. Smith și G. M. Timmis, 1937; A. Stoll și A. Hofmann, 1943).

Din antibioticul telomicina a fost obținută 3-hidroxi-prolina (J. C. Sheehan și J. G. Whitney, 1962).

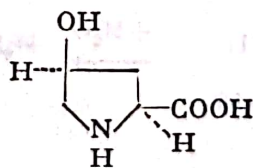
(—)-**4-Hidroxi-L-prolina** (acidul 4-hidroxipirolidin-2-carboxilic) a fost găsită de către E. Fischer (1902) în hidrolizatele de gelatină. Hidroxiprolina participă la construcția multor proteide vegetale și animale (E.



4-Hidroxi-L-prolină

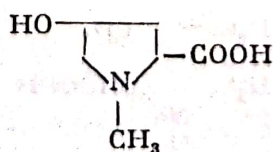
Abderhalden, 1903; O. Fürth și H. Minnibeck, 1932; E. Work, 1949). Liberă hidroxi-prolina apare în frunzele de *Santalum album* (K. V. Giri și colab., 1952), în polenul multor plante (A. I. Virtanen și S. Kari, 1955) și în alte organe ale plantelor (D. T. A. Lamport și D. H. Northcote, 1960). A mai fost găsită de către H. Wieland și B. Witkop (1940) în faloidină, toxina din ciuperca *Amanita phalloides*, alături de alți aminoacizi.

L(—)-Alo-hidroxi-prolina, stereoizomer al 4-hidroxi-L-prolinei, a fost mai întâi izolat din faloidină (H. Wieland și B. Witkop, 1940) și găsit apoi în frunzele de *Santalum album* (A. N. Radhakrishnan și K. V. Giri, 1954).



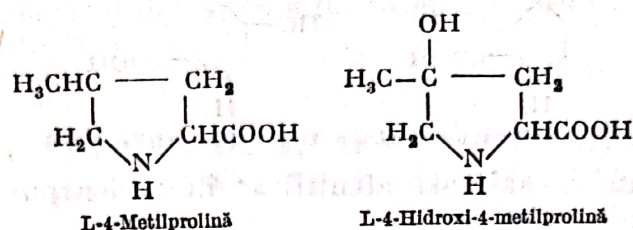
L-Alo-hidroxi-prolină

Acidul 4-hidroxihigrinic (N-metil-hidroxi-L-prolina) a fost găsit în cantitate mică în scoarța de *Oroton gubouga* (J. A. Godson și H. W. B. Clewer, 1919).



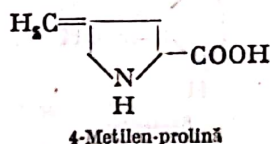
Acid 4-hidroxihigrinic

L-4-Metilprolina (acidul 4-metilpirolidin-2-carboxilic) și **L-4-hidroxi-4-metilprolina** (acidul 4-metil-4-hidroxipirolidin-2-carboxilic) au fost izolate de către A. C. Hulme și colab. (1954, 1955) și de către G. Urbach (1955) din scoarța și coaja de mere. Poziția grupărilor funcționale în cei doi



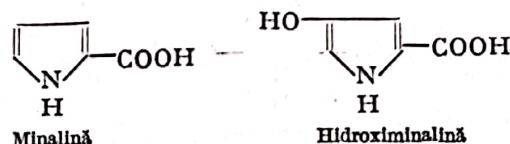
aminoacizi nu este încă deplin dovedită, astfel că structura arătată mai sus trebuie considerată ca probabilă.

Din semințele de *Eriobotrya japonica* a fost izolată 4--metilen-prolina, cu p. t. 225°C (D. O. Gray și L. Fowden și 1962).

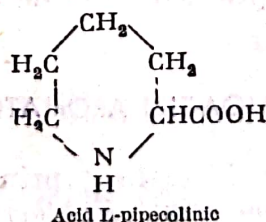


În semințele de *Cucurbita moschata* a fost găsită (–)-3-amino-3-carboxi-pirolidina, numită cucurbitină (Sheng-Ting Fang și colab., 1961).

Minalina și hidroximinalina (acizii pirol- și 4-hidroxipirol-2-carboxilic) au fost găsite de către T. Minagava (1945) în pectazele (enzimele care hidrolizează pectinele) din numeroase ciuperci (*Penicillium*, *Aspergillus*)



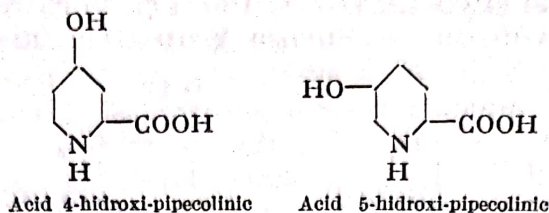
Acidul L-pipecolic (acidul 2-piperidincarboxilic) a fost găsit mai întâi de R. I. Morrison (1953) în trifoi (*Trifolium repens*) și de către R. M. Zacharius (1954) în fasolea verde (*Phaseolus vulgaris*). A mai fost



identificat în numeroase alte plante (R. M. Zacharius și colab., 1954) și în polenul unor plante (A. I. Virtanen și S. Kari, 1955).

Acizii 4-hidroxi- și 5-hidroxi-pipecolic (acidul 4-hidroxi- și 5-hidroxi-piperidin-2-carboxilic) au fost găsiți de către A. I. Virtanen și colab.,

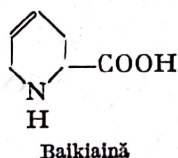
(1954/55) și J. W. Clark-Lewis și P. I. Mortimer (1959) în *Acacia* sp., *Strelitzia reginae*, *Albizia lophantha* și *Rhapis flabelliformis*. Acidul



5-hidroxi-pipecolinic a mai fost identificat în pericarpul curmalelor (N. Grobbelaar și colab., 1955).

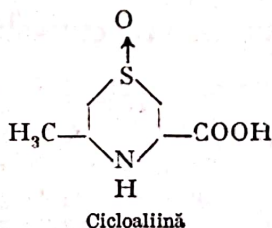
Acidul 5-hidroxi-pipecolinic a fost obținut și prin transformarea acidului cojic (H. C. Beyerman, 1958).

Baikiaina (acidul 4,5-dehidropiperidin-2-carboxilic) a fost găsită de F. E. King și colab. (1950, 1954) în lemnul rodesian *Baikiaea plurijuga*.



A mai fost identificat în pericarpul curmalelor (N. Grobbelaar și colab., 1955).

Cicloaliina (acidul 3-metil-1,4-tiazan-1-oxid-3-carboxilic) a fost izolat de către A. I. Virtanen și E. J. Matikkala (1956/57) din diferite

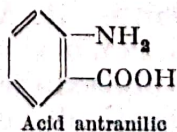


soiuri de *Allium*. Din ceapă ungurească s-au obținut 3,2 g/kg, din ceapă finlandeză 1,5 g/kg cicloaliină cristalizată. În ceapa din Egipt nu au fost găsite decât urme de cicloaliină.

Cicloaliina este o substanță relativ stabilă, care este capabilă să oxideze cistina în cistină. Spre deosebire de alină nu manifestă acțiune antibiotică.

AMINOACIZI AROMATICI

Acidul antranilic a fost identificat prin cromatografie pe hîrtie în mediile de cultură de *Corynebacterium diphtheriae* (A. J. Woiwood și F. V. Linggood (1953).



Acidul antranilic a fost obținut pentru prima dată din indigo (J. Fritzsche, 1841).

Din *Streptomyces aureofaciens*-mutant S-652 a fost izolat acidul (+)-trans-2,3-dihidro-3-hidroxi-antranilic (J.R.D. McCormick și colab., 1962).

Derivați ai acidului antranilic se găsesc printre componenții uleiurilor eterice (vol. II).

PRINCIPII DE SEPARARE, IDENTIFICARE ȘI DETERMINARE A AMINOACIZILOR

Pentru separarea aminoacizilor de alte substanțe și între ei, îndeosebi din hidrolizate de proteide, se cunosc metode generale, ca esterificarea aminoacizilor și separarea esterilor prin distilare fracționată (E. Fischer,

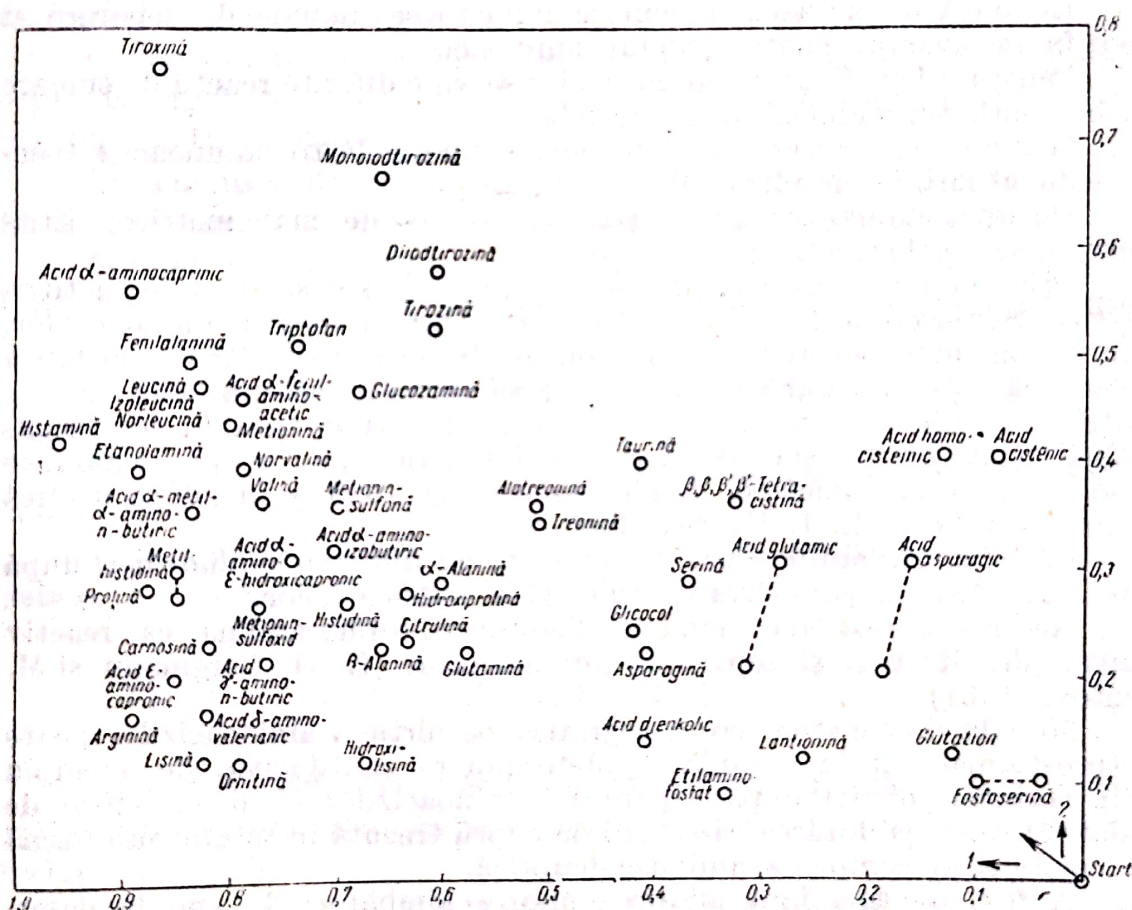


Fig. 9. — Cromatogramă bidimensională a unui amestec de aminoacizi.

1901), metoda cromatografică de adsorbție în coloană pe materiale adsorbante potrivite și cromatografia pe hîrtie. Ultima metodă, care permite separarea și identificarea diferiților aminoacizi a dobîndit în timpul din urmă o importanță deosebită. Metoda poate fi executată într-o serie

întreagă de variante. Ea a permis descoperirea multor aminoacizi noi, care nu apar decît în cantitate mică în natură și care nu au putut fi găsiți cu alte metode. În figura 9 este reprezentată o cromatogramă bidimensională pe hîrtie a unui amestec de aminoacizi (după C. E. Dent*).

În afara metodelor generale se cunosc numeroase metode speciale, care permit separarea sau identificarea unor grupe de aminoacizi sau a unor anumiți aminoacizi. Astfel metoda cu alcool butilic (H. D. Dakin, 1918) și metoda electroforezei (I. A. Butler și I. M. L. Stephen, 1948) permit separarea aminoacizilor neutri, bazici și acizi. Cu Ba(OH)_2 se pot separa aminoacizii dicarboxilici sub formă de săruri de bariu (F. W. Foreman, 1914). Pe baza solubilității diferite a sărurilor de cupru și a celor de argint în apă și în alcool metilic se pot separa aminoacizii pe grupe (A. Kossel, 1900; H. B. Vickery și Ch. S. Leavincworth, 1927; W. Town, 1928; M. A. B. Brazier, 1930). Unii aminoacizi, îndeosebi cei bazici, pot fi precipitați cu acid fosfowolframic și cu nitrofenoli.

În afară de aceasta se cunosc numeroase metode de separare și identificare specifice pentru anumiți aminoacizi.

Pentru identificarea aminoacizilor servesc diferite reacții de culoare (v. comportarea chimică a aminoacizilor).

Mai nou se folosesc la identificarea unora dintre aminoacizi spectrele de absorbție în ultraviolet și infraroșu.

Dozarea aminoacizilor se face după metode manometrice, titrimetrice sau colorimetrice.

Principiul metodelor manometrice (van Slyke) și al metodei titrimetrice (Sørensen) a fost arătat la comportarea chimică a aminoacizilor. Aminoacizii mai pot fi titrați în soluție, în solvenți a căror constantă dielectrică este mai mică decît cea a apei (alcool, acetonă, acid acetic). Astfel grupările carboxilice ale aminoacizilor se pot titra în soluție alcoolică (R. Willstätter și E. Waldschmidt-Lütz, 1921), iar grupările aminice în soluție apos-acetonică (K. Linderstrom-Lang, 1928) și în soluție acetică cu acid percloric (L. I. Harris, 1929).

Colorimetric aminoacizii se pot doza cu ajutorul ninhidrinei, după cum s-a arătat la comportarea chimică a aminoacizilor.

Recent a fost recomandată 2,4-dinitro-5-fluoranilina ca reactiv pentru identificarea și separarea aminoacizilor (E. D. Bergmann și M. Bentov, 1961).

Metoda de separare cromatografică pe hîrtie a aminoacizilor poate fi transformată și în metodă de determinare cantitativă, de exemplu prin tratarea hîrtiei după separarea aminoacizilor cu o suspensie de fosfat de cupru și dozarea cantității de cupru trecută în soluție sub formă de combinație complexă aminoacidcuprică.

A fost recomandată folosirea unor schimbători de ioni la determinarea cantitativă a aminoacizilor (W. Mathias, 1961).

Se cunosc de asemenea numeroase metode de dozare specifice pentru diferiți aminoacizi.

*) C.E. DENT, *Biochem. J.*, 43, 169 (1948).

RĂSPÎNDIRE ÎN REGNUL VEGETAL

Aminoacizi liberi apar în cantitate mică sau foarte mică în aproape toate organele plantelor. În cantitate mai mare se găsesc aminoacizi liberi în germenii semințelor de leguminoase și în sucurile plantelor rădăcinoase. Sucurile coniferelor sînt bogate în acid glutamic liber.

În rădăcinile și trunchiul merilor s-au găsit cantități mari de arginină și asparagină și în cantități mai mici acid glutamic, serină, histidină, alanină, valină și alți aminoacizi (K. Oland și E. W. Yemm, 1956).

Aminoacizi liberi apar în cantitate mai mare și în multe fructe (L. F. Burroughs, 1958). Astfel numeroși aminoacizi liberi au fost găsiți în fructele de *Juglans regia*.

Conținutul în aminoacizi liberi al unei plante variază mult de la organ la organ și este în funcție de factorii care influențează nutriția plantei (B. P. Pleskov și S. Ivanko, 1959).

În semințele de cereale au fost identificați prin cromatografie pe hîrtie 15 aminoacizi liberi (St. Grzesink și K. Kulka, 1960).

Plantele etiolate conțin mai mulți aminoacizi liberi decît cele verzi. Un conținut mai ridicat în aminoacizi liberi prezintă de asemenea plantele insuficient aprovizionate cu fier.

În frunzele desprinse de pe plantă se constată o sporire a concentrației în aminoacizi liberi.

Existența în stare liberă a fost menționată și la descrierea diferiților aminoacizi.

Participarea aminoacizilor la construcția diferitelor proteide vegetale va fi arătată la capitolul asupra proteidelor.

ROL FIZIOLOGIC

Numeroși aminoacizi sînt de importanță fundamentală pentru viața plantelor prin aceea că participă la construcția protidelor superioare, inclusiv enzimele.

Rolul fiziologic al aminoacizilor care apar numai liberi în plante este încă puțin cunoscut.

Pentru menținerea în bune condiții a organismului omenesc și al animalelor superioare, o serie de aminoacizi, numiți esențiali, trebuie introduși în organism prin hrană. Alți aminoacizi, numiți semiesențiali, stimulează creșterea organismelor animale. În tabela 18 sînt dați aminoacizii esențiali și semiesențiali.

Tabela 18

Aminoacizi

Esențiali		Semiesențiali
Fenilalanină	Metionină	Acid glutamic
Histidină	Treonină	Arginină
Izoleucină	Triptofan	Cistină
Leucină	Valină	Prolină
Lisină		Serină
		Tirosină

Cantitatea minimă zilnică pentru om din fiecare aminoacid esențial este cuprinsă între 0,25 și 1,10 g.

POLIPROTIDE

După cum s-a arătat, prin poliprotide se înțeleg substanțe formate din mai mulți aminoacizi, cu participarea eventuală și a altor substanțe. După numărul aminoacizilor participanți, poliprotidele se împart în poliprotide inferioare și superioare. Cele inferioare poartă și denumirea de oligopeptide.

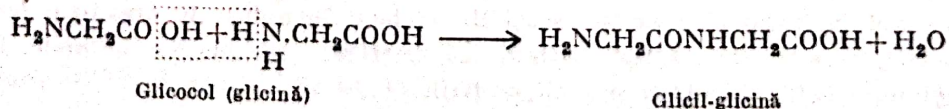
POLIPROTIDE INFERIOARE

PEPTIDE ȘI POLIPEPTIDE

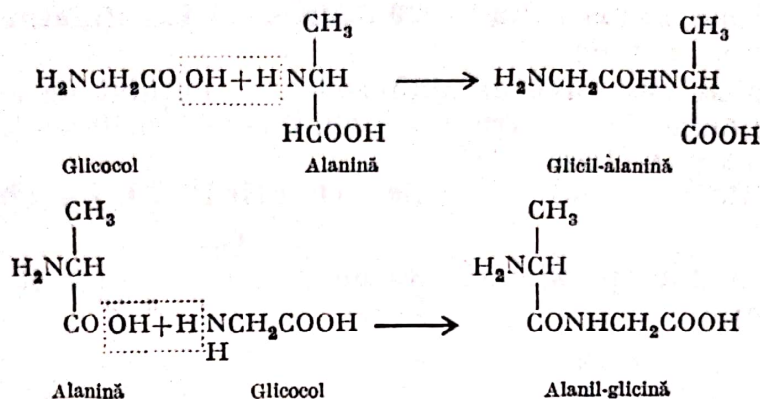
Prin peptide și polipeptide (E. Fischer, 1901) se înțeleg poliprotide formate din două sau mai multe resturi de aminoacizi legate între ele prin legături amidice, adică prin grupări $-\text{CO}-\text{NH}-$, numite legături peptidice. Se consideră peptide substanțele formate din 2, 3 sau 4 aminoacizi (di-, tri- și tetrapeptide) și polipeptide cele formate dintr-un număr mai mare de aminoacizi. De multe ori ambele grupe de polipeptide sînt denumite peptide sau polipeptide. Pentru denumirea rațională a polipeptidelor se înșiră aminoacizii componenți schimbînd terminația lor cu sufixul il, exceptînd aminoacidul terminal care are gruparea carboxilică liberă.

Peptide și polipeptide se pot obține prin sinteză *in vitro* și se găsesc și în natură. În organisme vii ele se formează într-un proces de anabolism din aminoacizii naturali, cît și în procesul de catabolism al proteinelor. Prin introducerea în frunze a unor hidrolizate proteice marcate cu ^{14}C s-a demonstrat includerea directă a polipeptidelor în sinteza proteinelor (N. N. Melțeva, 1959).

Teoretic o dipeptidă se poate forma din două molecule de aminoacizi prin eliminarea unei molecule de apă. Astfel din două molecule de glicocol ia naștere glicil-glicina



În mod analog se pot forma, după felul cum se face eliminarea moleculei de apă, dintr-o moleculă glicocol și una de alanină, două dipeptide izomere, glicil-alanina și alanil-glicina,



Gruparea amino sau gruparea carboxil a unei dipeptide poate reacționa în felul arătat cu o altă moleculă de aminoacid; se formează astfel o tripeptidă și mai departe o tetrapeptidă etc., până la polipeptide constituite dintr-un număr mai mare de aminoacizi.

Dacă luăm în considerare că la cuplarea aminoacizilor între ei poate varia felul cum se face eliminarea de apă, cât și ordinea în care se succed trei sau mai mulți aminoacizi, atunci înțelegem ușor că numărul de polipeptide izomere crește repede cu numărul aminoacizilor participanți. Se calculează că se pot obține teoretic de la 4 aminoacizi diferiți 24 izomeri, iar de la 10 aminoacizi diferiți 3 600 000 izomeri.

Sinteze ale polipeptidelor *in vitro*. Se cunosc numeroase metode de obținere a peptidelor și a polipeptidelor prin sinteză, a căror descriere mai amănunțită constituie o preocupare a chimiei organice generale.

Se pot obține dipeptide prin hidroliza parțială a dicetopiperazinelor substituie. Polipeptide se obțin prin condensarea unei cloruri de acid cu un aminoacid și tratarea produsului condensat cu amoniac sau prin reacția dintre clorura de aminoacid și un alt aminoacid sau chiar o peptidă sau polipeptidă. S-au mai sintetizat polipeptide prin condensarea esterilor metilici ai aminoacizilor, prin cuplarea unui carbobenzoxiaminoacid cu un alt aminoacid, prin cuplarea clorurii de ftalilaminoacid cu un alt aminoacid etc. (de ex. W. H. Mc Gregor și F. H. Carpenter, 1961).

În sinteza unor di- până la hexa-peptide formate din glicocol și iminoacizi s-a făcut uz de esteri p-nitrobenzilici (V. G. Debabov și V. A. Siener, 1962).

Se poate realiza sinteza unor polipeptide sau a unor derivați ai polipeptidelor și sub acțiunea unor enzime asupra aminoacizilor, în prezența acidului adenozintrifosforic, care furnizează energia necesară cuplării lor.

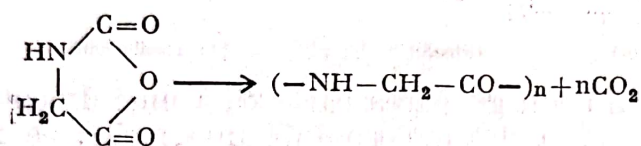
S-au mai obținut *in vitro* polipeptide prin expunerea la lumină a soluțiilor apoase de glicocol sau acid asparagic conținând zaharoză și peroxid de benzoil (K. Bahadur și R. B. Srivastava, 1960); s-a observat de asemenea formarea de dipeptide în soluții de aminoacizi în prezență de zaharoză sub acțiunea luminii solare sau artificiale (O. N. Perti și colab., 1962).

Cu cât numărul aminoacizilor legați între ei este mai mare, cu atât cuplarea unei noi molecule este mai greu de realizat.

Cu ajutorul metodelor sintetice s-au putut obține peste 200 de peptide și polipeptide, formate din 2—20 aminoacizi diferiți, atingând greutatea moleculară până la 1 300.

Prin cuplare succesivă de aminoacizi s-a obținut de exemplu polipeptida leucil-triglicil-leucil-triglicil-leucil-triglicil-leucil-pentaglicil-glicina (E. Abderhalden și A. Fodor, 1916).

Prin încălzirea anhidridei ciclice, $\text{OCONHCH}_2\text{CO}$, s-a obținut o poliglicină formată din aproximativ 30 de resturi de glicocol (H. Leuchs, 1906), conform



S-au mai preparat și alți poliaminoacizi, ca de exemplu acidul poliglutamic, cu greutatea moleculară egală cu 15 000 (W. E. Hanby și colab., 1948).

Studiul polipeptidelor obținute prin sinteză a contribuit în largă măsură la cunoașterea structurii proteidelor.

Proprietăți fizico-chimice. Majoritatea peptidelor și a polipeptidelor inferioare sînt substanțe incolor, cristaline, destul de ușor solubile în apă. Tendința de cristalizare și solubilitatea în apă scad cu creșterea greutății moleculare. În alcool absolut și în alți solvenți organici peptidele și polipeptidele sînt insolubile. Unele polipeptide, îndeosebi cele superioare, precipită din soluție la adăugare de săruri și de acid fosfotungstic, asemănîndu-se din acest punct de vedere cu albumozele și peptonele (v. p. 275). Posibilitatea de precipitare a polipeptidelor din soluție depinde însă mai mult de natura aminoacizilor constituenți și mai puțin de greutatea moleculară.

Spre deosebire de proteide, peptidele și polipeptidele nu coagulează sub acțiunea căldurii.

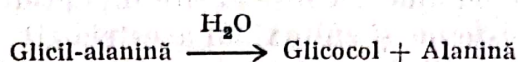
Peptidele și polipeptidele prezintă spectre caracteristice în infraroșu (C. E. Hurd și colab., 1953). Se pot obține informații asupra conformației polipeptidelor prin studiul spectrelor în IR (T. Miyazawa și E.R. Blout, 1961).

În stare solidă multe polipeptide sintetice prezintă structuri α -helix (v. p. 293) mai mult sau mai puțin stabile (E.M. Bradbury și colab., 1959/60; R.D.B. Fraser și colab., 1962).

Comportări chimice. Datorită grupărilor $-\text{NH}_2$ și $-\text{COOH}$ libere, așezate în cazul peptidelor și polipeptidelor formate numai din aminoacizi monoamino-monocarboxilici la capetele moleculei, iar în cazul participării în moleculă a aminoacizilor diaminați și dicarboxilați și în interior, peptidele și polipeptidele au ca și aminoacizii, caracter amfoter.

Ele formează săruri atât cu acizii, cât și cu bazele și dau reacțiile caracteristice grupărilor $-\text{NH}_2$ și $-\text{COOH}$, arătate la aminoacizi.

La cald acizii tari hidrolizează peptidele și polipeptidele cu punerea în libertate a aminoacizilor constituenți, de exemplu



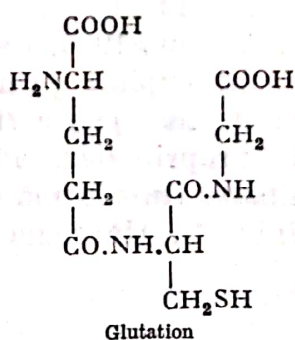
Hidroliza are loc și sub acțiunea unor enzime, numite peptidaze, care fac parte din grupa proteazelor. Din takadiastază comercială a fost izolată o enzimă, numită takaacilază, care determină scindarea de aminoacizi din polipeptide (M. Inouye și Sh. Akabori, 1960).

Peptidele și polipeptidele dau reacțiile de culoare caracteristice aminoacizilor (v. p. 225) și proteidelor (v. p. 283).

Peptide și polipeptide din plante. În diferitele organe vegetale se găsesc peptide și polipeptide, ce îndeplinesc în unele cazuri anumite roluri fiziologice sau constituie produși intermediari în anabolismul și catabolismul proteidelor.

Una din primele peptide naturale cunoscută, izolată mai întâi din drojdia de bere, este glutatiónul (F. G. Hopkins, 1921). Cercetări ulterioare au arătat că glutatiónul se găsește în numeroase organe vegetale, îndeosebi în semințe, unde cantitatea lui sporește în timpul încolțirii (L. B. Pett, 1936; B. Sullivan și M. Howe, 1937; J. K. Miettinen, 1955; C. Bodea și colab., 1961/62 ș.a.).

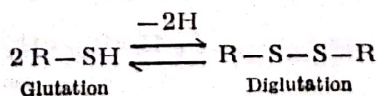
Glutatiónul este o tripeptidă formată din resturi de acid L(+)-glutamic, L(–)-cisteină și glicocol (E. C. Kendall și colab., 1930). Structura



glutatiónului a fost confirmată printr-o serie de sinteze (C. R. Harrington și T. H. Mead, 1935; B. Hegedus, 1948; J. Rudinger și F. Sorm, 1951; W. Ried și G. Franz, 1961).

Glutatiónul este o substanță albă, solubilă în apă, care cristalizează din alcool sub formă de prisme, p.t. 190–192°C (desc.), $[\alpha]_{546}^{23,5} - 85^\circ$ (HCl 10%).

Prin dehidrogenare glutatiónul (R–SH) trece, în disulfura numită diglutatión, în urma reacției reversibile



Datorită acestei comportări glutathionul joacă un rol important în procesele de oxido-reducere și în menținerea potențialului redox (F. G. Hopkins și E. J. Morgan, 1936). Glutathionul îndeplinește și alte funcții. El apare în organisme vegetale ca agon al enzimei glioxalaza (v. p. 690).

În fasole și alte legume au fost găsite dipeptidele γ -glutamil-leucina și γ -glutamil-S-metileisteina și sulfoxidul acesteia (H. Rinderknecht, 1957). Există indicații că γ -metil-S-metileisteina și sulfoxidul ei ar constitui un sistem redox în semințele germinate și în plantule.

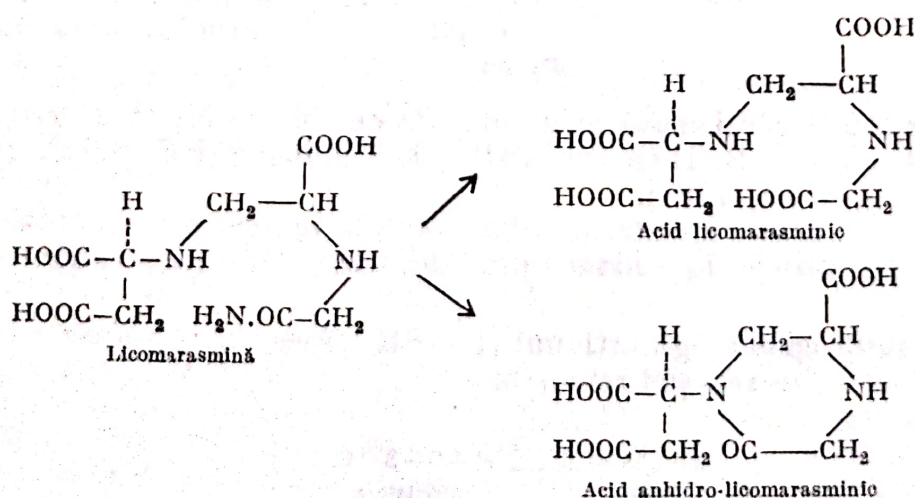
Din rizomii de *Iris tingitana* a fost izolat acidul γ -L-glutamil- β -aminoizobutiric (C. J. Morris și colab., 1961).

Hipoglicina B, care însoțește hipoglicina A și dihidrohipoglicina A în fructele de *Blighia sapida* (v. p. 245) este o dipeptidă formată din hipoglicina A și acid L(+)-glutamic (V. Renner și colab., 1958).

Dipeptide formate din resturi de acid glutamic și de metionină sau sulfat de metionină au fost izolate din *Boletus edulis* (J. M. Touze-Soulet și Ch. Montant, 1961).

În semințele de *Lunaria annua* au fost găsite dipeptidele γ -L-glutamil- β -alanină, ($[\alpha]_D^{25} + 25,8^\circ$), acidul γ -L-glutamil- β -aminoizobutiric, alături de m-carboxi-L-fenil-alanină și m-carboxi-L-tirosină (P. O. Larsen, 1962). γ -L-Glutamil- β -alanina a fost găsită și în rizomii de *Iris* (C. L. Morris și colab., 1962).

Din mediile de cultură de *Fusarium lycopersicum* a fost izolată o substanță, numită licomarasmină, care produce vestejirea, îndeosebi a tomatelor. Ea a fost considerată mai întâi ca fiind o dipeptidă (Pl. A. Plattner și colab., 1945, 1952; D. W. Wooley, 1946, 1948). Recent s-a stabilit că aminoacizii participanți nu sînt cuplați prin legături peptidice, după cum se vede din formulele de mai jos, astfel încît licomarasmina nu face parte din polipeptidele propriu-zise. Prin hidroliză parțială, în condiții diferite, licomarasmina se transformă în acid licomarasminic sau în acid anhidro-licomarasminic (E. Hardegger și colab., 1963)



Din frunzele de *Evodia wanthoxylodes* a fost izolată o heptapeptidă ciclică, numită evolidină, formată din resturi de serină, fenilalanină, leucină, prolină, valină, asparagină și lizină (H. D. Law și colab., 1961).

Peptide inferioare au mai fost izolate din semințele de in (H. P. Kaufmann și A. Tobschirbel, 1959), din frunzele de secară (P. R. Carnegie, 1961), din grana-albamină din *Spinacia oleracea* (Th. Kauffmann și C. Kossel, 1959) și din *Allium* sp. (A. I. Virtanen și E. J. Matikkala, 1961, 1963).

Din semințele de lupin au fost izolate două peptide formate din 11 resturi de aminoacizi (J. Augustyniak și A. Augustyniakova, 1961).

Poliptide se găsesc și în lipoproteidele din cloroplastele din frunze și din leucoplastele din rădăcini (E. N. Besinger și colab., 1959), cât și în polen, ca de exemplu în cel de *Lilium candidum* (V. Rossetti, 1959).

Cantități relativ mari de polipeptide, 0,1—0,73 % din materia uscată, au fost găsite în alge. O tripeptidă, numită fastigiatină, formată probabil din trei resturi de L-glutamină, a fost izolată din algele brune marine *Pelvetia fastigata* (C. A. Dekker și colab., 1949, 1954). În *Chlorophyceae*, *Phaeophyceae* și *Rhodophyceae* au fost găsite numeroase polipeptide solubile în apă (P. Haas și colab., 1933, 1938, 1950). Se bănuiește că acumularea de polipeptide în alge se datorește unor condiții nefavorabile pentru sinteza proteidelor.

Ciupercile *Fusarium* și *Streptomyces* produc peptide ciclice formate din α -hidroxi- și α -aminoacizi, cuplați prin legături amidice și esterice. Aceste peptide, care au fost numite depsipeptide (M. M. Şemiakin și A. S. Khokhlov, 1953, 1960), fac parte din substanțele antibiotice.

Din *Isaria cretacea* a fost izolată o depsipeptidă, numită isariină, care este formată din glicocol, L-alanină, L-valină, D-leucină în raport de 1 : 1 : 2 : 1 și acid D- β -hidroxi-dodecanoic (L. C. Vining și W. A. Tabor, 1962).

Alte depsipeptide mai importante sînt enantina, sambuccinina, avenacina, fructigenina, lateritina, valinomicina, amidomicina ș.a. Depsipeptide au fost obținute recent prin sinteză (M. M. Şemiakin, 1961).

O polipeptidă ciclică, care a fost numită sporidesmolid, este un metabolit al microorganismului *Sporidesmium bakeri* (D. W. Russell, 1960).

Din culturi de *Pithomyces chartarum* a fost izolată o depsipeptidă numită sporidesmolid I, care dă prin hidroliză acidă valină, leucină, N-metil-leucină și acid L- α -hidroxi- β -metilbutiric (D. W. Russell, 1962).

Ciupercile și bacteriile produc și substanțe antibiotice formate din peptide și alte substanțe. Astfel de antibiotice sînt de exemplu gramicidina, tirocidina, polimixina (R. L. M. Syngé, 1945) și bacitracina (W. Königsberg și L. C. Craig, 1961/62). În unele cazuri au fost izolate antibiotice cu structură exclusiv polipeptidică, ca de exemplu glumamicina și capromicina, produse de *Streptomyces* (M. Inoue și colab., 1960, E. B. Herr și colab., 1961). În antibioticele cu structură parțial peptidică au fost găsiți aminoacizi din seria D.

Din proteidele virusului mozaicului de tutun a fost obținută o polipeptidă superioară, cristalizată, formată din aproximativ 150 resturi de aminoacizi (G. Schramm și A. T. Anderer, 1955).

O substanță parțial polipeptidică cu structură mai complexă, toxică, numită viscotoxina, în constituția căreia intră și acidul glucuronic și o hidroxidimetilnaftalină, a fost izolată din *Viscum album* (K. Winterfeld și colab., 1948).

Substanțe cu structură peptidică participă de asemenea la construcția alcaloizilor din grupa ergotaminelor și ergotoxinelor, din ergot (v. vol. II).

Micozidele C din *Mycobacterium avium* sînt polipeptidoglicolipide (P. Jollès și colab., 1961).

Din celulele de *Escherichia coli-19* au fost izolate polipeptide cuplate cu acid nicotinic sau nicotinamidă (M. F. Khanina și colab., 1962).

Principii de identificare și dozare. La identificarea și dozarea peptidelor și polipeptidelor servesc în principiu metode analoge celor folosite în cazul aminoacizilor, reacții de culoare, dozări manometrice, titrimetrice etc. și în timpul din urmă metode cromatografice.

ALBUMOZE (PROTEOZE) ȘI PEPTONE

Prin albumoze sau proteoze se înțeleg poliprotidele care iau naștere în procesul de degradare hidrolitică a proteidelor. Ele nu constituie produși unitari, ci cuprind toți produșii de hidroliză care se situează între proteide și peptone

Proteide → Albumoze → Peptone → Polipeptide

Din soluțiile apoase, de natură coloidă, albumozele precipită sub acțiunea sărurilor, în mediu acid, în primul rînd sub acțiunea sulfatului de amoniu sau a sulfatului de zinc. Albumozele care se apropie mai mult de proteide precipită de asemenea la adăugare de acetat de cupru și clorură de sodiu, iar cele cu greutate moleculară mai mică numai la adăugare de sulfat de amoniu sau sulfat de zinc. În alcool diluat albumozele sînt total sau parțial solubile; alcoolul concentrat le precipită.

Peptonele reprezintă produși de hidroliză ai proteidelor, mai avansați decît albumozele. Ele se situează, după cum s-a arătat mai sus, între albumoze și polipeptide. Peptonele nu coagulează sub acțiunea sărurilor și nici sub acțiunea căldurii. În alcool concentrat ele sînt parțial solubile. Acizii fosfotungstic, trichloroacetic și tanic precipită peptonele mai mult sau mai puțin complet. Precipitatul este solubil în alcool și acetonă.

POLIPROTIDE SUPERIOARE

PROTEIDE (SUBSTANȚE PROTEICE, MATERII PROTEICE SAU PROTEINE)

Proteidele sînt cele mai importante poliprotide, ele fiind substanțele de bază în manifestările sub orice formă a vieții.

În locul denumirii moderne de proteide se folosește adeseori și numele de substanțe sau materii proteice sau cel de proteine. În literatura mai veche se întîlnesc și denumirile de albumine sau substanțe albuminoide.

Proteidele sînt componente nelipsite ale oricărei celule vegetale sau animale. Ele se găsesc în cantitate mare în nucleul celular și formează marea masă a protoplasmei celulare. Proteide se află de asemenea în sucurile care circulă în organismele vegetale și în general în toate organele plantei, în cantitate mai mare îndeosebi în semințe. În organismele vii proteidele prezintă caractere coloidale.

Cantitatea aminoacizilor și a polipeptidelor libere din organismele vegetale este în comparație cu cea a proteidelor în general foarte mică, astfel încît cifrele care ilustrează conținutul total în protide al organismelor vii reprezintă de fapt în mod practic conținutul în proteide.

Proteide se găsesc și în solul arabil, provenite din organismele vegetale moarte. Marea masă a azotului din sol este azot organic, de natură proteică în primul rînd. Acest azot constituie rezerva de azot al solului în nutriția azotată a plantei. El devine accesibil plantei după transformarea lui de către microorganisme în azot amoniacal și nitric.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ GENERALĂ

Proteidele sînt substanțe macromoleculare formate în primul rînd din resturi de aminoacizi legate peptidic, după cum s-a arătat la formarea polipeptidelor. La construcția multor proteide de mare însemnătate fiziologică participă însă pe lîngă aminoacizi și alte substanțe de natură neproteică. Aceasta permite, după cum se va vedea, gruparea proteidelor în două mari familii, proteide constituite numai din aminoacizi și altele din aminoacizi și substanțe neproteice.

Marea majoritate a proteidelor conțin pe lîngă elementele de bază (C, H, O, N) și sulf. Alte proteide conțin și fosfor sau chiar metale ca Mg, Fe, Cu etc.

Compoziția procentuală a diferitelor proteide variază în limite relativ restrînse și anume:

C 50—55 %	H 6,5—7,5 %
O 20—25 %	S 0,5—2,4 %
N 15—18 %	P 0,4—0,9 %

În tabela 19 este dată compoziția procentuală a cîtorva proteide izolate din plante diferite.

Tabela 19

Proteida	Planta	C%	H%	O%	N%	S%
Edestină	clăpă, grîu	51,50	7,02	21,91	18,69	0,880
Gliadină	grîu	52,72	6,86	21,73	17,66	1,027
Glutenină	grîu	52,34	6,83	22,26	17,49	1,080
Legumelină	mazăre, linte, soia	53,30	6,90	22,50	16,20	1,100
Ricină	ricin	52,00	7,00	21,20	16,50	1,360
Zeină	porumb	55,23	7,26	20,78	16,13	0,600

Compoziția procentuală a proteidelor animale este asemănătoare.

PROPRIETAȚI FIZICO-CHIMICE

În activitatea biologică a proteidelor proprietățile lor fizico-chimice au un rol important. Aceste proprietăți sînt determinate de structura macromoleculară a proteidelor și de grupările polare și apolare așezate la suprafața macromoleculelor.

Numeroase proteide sînt mai mult sau mai puțin solubile. *Solubilitatea* depinde de natura și de tăria legăturilor din interiorul edificiului macromolecular și de legăturile care se stabilesc între grupările de la suprafața macromoleculelor și moleculele solventului. La suprafața macromoleculelor se găsesc grupări apolare și polare. Grupările apolare, constituite din resturi de hidrocarburi alifactice, sînt hidrofobe și favorizează solubilitatea în alcool. Grupările polare cum sînt grupările $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, sînt hidrofile și favorizează solubilitatea proteidelor în apă. Majoritatea proteidelor se caracterizează printr-o predominare la suprafața macromoleculelor a grupărilor polare și deci printr-o tendință de solubilizare în apă. Solubilizarea este determinată de stabilirea de legături de hidrogen între grupările polare de la suprafața macromoleculelor proteice și moleculele polare ale apei. Astfel de legături se pot stabili și cu alte molecule polare, ceea ce înseamnă că proteidele au tendință de dizolvare și în alți solvenți polari, ca de exemplu în glicerol, formamidă, lipide etc. Solubilizarea proteidelor în solvenți polari este favorizată îndeosebi de prezența grupărilor ionizabile $-\text{COOH}$, ale aminoacizilor dicarboxilici (acid asparagic, acid glutamic) și $-\text{NH}_2$, ale aminoacizilor diaminați (arginină, lizină).

În solvenți tipic apolari, ca hidrocarburi, eteri etc., proteidele sînt în general insolubile. Solubilizarea unor anumite proteide, cum sînt prolaminele, în alcool apos, se explică prin prezența la suprafața macromoleculelor a numeroase resturi alifactice apolare.

Trecerea proteidelor în soluție are loc atunci cînd legăturile între grupările polare ale proteidei și moleculele polare ale solventului sînt suficient de puternice pentru a învinge legăturile intramoleculare din interiorul proteidei. Atunci cînd legăturile interne sînt deosebit de puternice, ele pot fi slăbite prin tratarea proteidei cu acizi sau cu baze. În felul acesta pot fi solubilizate proteidele greu solubile.

Soluțiile proteidelor prezintă toate caracterele soluțiilor coloide.

În soluții diluate se găsesc macromolecule proteice izolate, care au dimensiunile corespunzătoare particulelor coloide. În soluții mai concentrate se formează agregate de macromolecule. În majoritatea cazurilor soluțiile proteidelor au caracterul unor coloizi liofili, cu proprietăți de coloizi protectori.

Particulele coloide ale proteidelor sînt hidratate. Ele fixează prin grupările polare un număr de molecule de apă și micșorează într-o măsură mai mare sau mai mică mobilitatea altor molecule de apă care înconjoară particulele proteice.

În soluție proteidele se comportă, analog aminoacizilor, ca *amfoliți coloidal*. Datorită numărului mare de grupări ionizate de la suprafață,

particulele proteice au la punctul izoelectric caracterul unor amfioni polivalenți, iar în mediu acid și bazic cel al unor cationi, respectiv anioni polivalenți (v. proprietățile fizico-chimice ale aminoacizilor).

La punctul izoelectric proteidele prezintă comportări caracteristice. Astfel solubilitatea este minimă în acest domeniu și se mărește în general cu cât se îndepărtează de la punctul izoelectric. De asemenea, ating valori minime la punctul izoelectric hidratarea particulelor coloide, vîscozitatea și presiunea osmotică a soluțiilor. Stabilitatea electrostatică a particulelor proteice este de asemenea minimă la acest punct, ceea ce se manifestă prin tendința de precipitare a proteidelor din soluție sub acțiunea unor săruri sau solvenți miscibili cu apa. Are valoare minimă la punctul izoelectric și reactivitatea chimică a proteidelor. În sfîrșit, punctul izoelectric are și o influență asupra formei particulelor coloide (T. Svedberg și A. J. Stamm, 1930).

Din toate acestea rezultă că punctul izoelectric este o caracteristică importantă a proteidelor. Poziția punctului izoelectric al diferitelor proteide este determinată de numărul și de constanta de disociere a grupărilor acide și bazice libere. Numărul grupărilor ionizabile poate fi stabilit prin măsurarea cantității de bază respectiv acid, fixată de proteidă. Prin titrări potențiometrice se pot obține informații nu numai asupra numărului ci și asupra naturii grupărilor acide și bazice. Din aceste determinări se pot trage concluzii asupra naturii și cantității aminoacizilor care participă la alcătuirea proteidei.

Poziția punctului izoelectric al proteidelor poate fi determinată prin titrare potențiometrică, prin măsurarea electroforezei sau prin determinarea altor comportări caracteristice arătate mai sus.

Punctul izoelectric al diferitelor proteide variază de la pH 3 pînă la pH 12,5. El diferă și la aceeași proteidă după originea ei și în mică măsură și după metoda folosită pentru izolare. Astfel au fost găsite pentru globuline valori între 4,4 și 4,8, pentru albumine 4,9—5,8, pentru edestină 5,5—6,9, pentru ricinină 5,4—5,5, pentru gliadina din grîu 6,5—9,8, pentru protamine 10—12,5 (L. Michaelis și A. Mendelsson, 1914; E. L. Tague, 1925; O. Quensel, 1942; C. E. Danielsson, 1948).

În cîmpul electric proteidele migrează, în mediu acid spre catod, iar în mediu bazic spre anod. La punctul izoelectric nu are loc în general o electroforeză; uneori se constată totuși o simultană cataforeză și anaforeză lentă.

Viteza de migrare în cîmpul electric depinde de încărcătura particulelor, de pH-ul mediului și de ionii eventual adsorbiți. Ea mai depinde și de mărimea și de forma particulelor proteice și este astfel o caracteristică a diferitelor proteide ce permite separarea lor din amestecuri.

Viscozitatea soluțiilor apoase mai diluate ale proteidelor globulare este mică, cea a soluțiilor proteidelor fibroase ceva mai mare. Viscozitatea relativă, η_{rel} a soluțiilor de proteide globulare este numai cu puțin mai mare decît aceea care se calculează pentru molecule sferice din formula lui A. Einstein, $\eta_{rel} = 1 + 2,59\phi$, în care ϕ reprezintă volumul moleculelor pro volum de soluție (adică partea din volumul total al soluției care corespunde volumului moleculelor solvite). Diferența se datorește

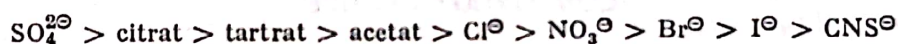
hidratării particulelor proteice. Viscositatea este influențată de electroliți și atinge, după cum s-a arătat, un minim la punctul izoelectric.

Presiunea osmotică a soluțiilor diluate de proteide (până la câteva procente) este în general proporțională cu concentrația și variază cu pH-ul. Presiunea osmotică variază și cu solventul; în unii solvenți se constată anomalii. Astfel se constată de exemplu abateri de la legea lui van't Hoff la soluțiile de gliadină în acid lactic și acid acetic.

Sărurile neutre sau mai exact ionii influențează solubilitatea proteidelor. Influența exercitată de ioni nu poate fi exprimată printr-o relație cantitativă universală, deoarece are loc o suprapunere a unei serii întregi de efecte. Se constată în general că ionii în concentrație mică măresc solubilitatea proteidelor pe când în concentrație mare exercită o acțiune coagulantă.

Acțiunea solubilizantă a ionilor cu valență diferită este proporțională cu tăria ionică. Prin tăria ionică μ se înțelege valoarea $1/2 \sum C Z^2$, în care C = concentrația individuală a ionilor și Z = valența. Efectul solubilizant este deci proporțional patratului valenței. Sărurile alcaline ale unor acizi organici ca acidul benzoic, salicilic, acizii sulfonici, biliari etc., măresc de asemenea solubilitatea proteidelor.

Acțiunea coagulantă a diferiților ioni în concentrație mai mare, descrește în cazul anionilor, când cationul rămâne același, în următoarea ordine (șirul lui Hofmeister)



iar în cazul cationilor, când anionul este același



Acțiune coagulantă deosebit de puternică exercită sulfatul de amoniu și sulfatul de zinc.

Acțiunea coagulantă a ionilor în concentrație mare se explică în primul rând prin atracția exercitată de aceștia asupra moleculelor polare ale solventului care astfel nu mai ajung să solvateze proteida, deplasându-se din soluție.

Intensitatea acțiunii de coagulare a sărurilor neutre nu este aceeași pentru toate proteidele, globulinele de exemplu coagulează ușor, iar albuminele greu.

Sărurile influențează de asemenea formarea și desfacerea agregatelor în soluțiile apoase ale proteidelor.

Datorită numeroaselor grupări bazice și acide libere de la suprafața particulelor, proteidele pot funcționa în mediu acid și bazic ca *substanțe tampon*. Diferitele grupări ionizabile având constante de disociere diferite, puterea de tamponare a proteidelor în soluție se întinde pe o zonă relativ largă de pH.

Grupările polare ale proteidelor joacă de asemenea un rol important în stabilirea echilibrului de membrană Donnan în soluțiile de proteide și săruri separate printr-o membrană semipermeabilă.

Proteidele greu solubile suferă în contact cu apa fenomenul de *gonflare*, care se datorește tendinței de hidratare a grupărilor polare. Unele proteide pot fixa prin gonflare o cantitate de apă mai mare, uneori chiar de trei ori mai mare decât greutatea lor proprie. Gonflarea este mărită în prezența electroliților și a unor substanțe polare, cum este de exemplu ureea. În concentrație mare electroliții exercită o influență contrară.

Proteidele prezintă și unele *comportări optice* caracteristice. Soluțiile apoase ale multor proteide, îndeosebi ale acelor cu greutate moleculară mai mare, sînt levogire. Valoarea deviației depinde de natura proteidei și variază cu pH-ul. Variațiile sînt îndeosebi mari în mediu puternic acid sau bazic.

Proteidele din grupul cromoproteidelor, cum este de exemplu cloroplastina, prezintă în lumina vizibilă spectrele de absorbție caracteristice grupării prostetice colorate. Celelalte proteide prezintă numai în ultraviolet maxime de absorbție, care se datoresc prezenței aminoacizilor din seria ciclică.

Proteidele prezintă de asemenea un coeficient de refracție ridicat, care poate fi determinat refractometric sau interferometric.

S-au executat studii asupra diferențelor în spectrele ultraviolet ale polipeptidelor și proteidelor (A. N. Glazer și E. L. Smith, 1961).

COMPORTARI CHIMICE

Proteidele îndeosebi cele native sînt substanțe foarte reactive. Activitatea lor chimică se datorește în primul rînd grupărilor funcționale libere, dar și nucleelor aromatice, resturilor de hidrocarburi și într-o măsură mai mică și legăturilor peptidice.

Reacții datorite în primul rînd grupărilor libere. Proteidele dau combinații de tip salin atît cu acizii cît și cu bazele. Sub această formă proteidele apar de multe ori și în natură. Astfel unele nucleoproteide pot fi considerate drept combinații de tip salin între holoproteide și acizii nucleici. Sub formă de combinații de tip salin se găsesc de asemenea proteidele de rezervă din semințele plantelor.

Sub acțiunea agenților acilanți grupările amino, hidroxi și guanido se acilează. Se obțin astfel derivați acetilați, benzoilați etc. ai proteidelor.

Grupările $-\text{COOH}$ libere se esterifică, cel mai ușor cu alcoolul metilic. Oxidarea de fosfor reacționează cu grupările $-\text{OH}$ libere, permițînd obținerea unor esteri fosforici ai proteidelor.

Agenții de alchilare (JCH_3 , BrCH_3 , $\text{N}=\text{N}=\text{CH}_2$ etc.) reacționează cu grupările $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, pentru a da derivați alchilați ai proteidelor. Comportarea acestor derivați față de agenții desalchilanți poate servi la identificarea diferitelor grupări funcționale.

Sub acțiunea acidului azotos se produce desaminare, ca și în cazul aminoacizilor, care permite stabilirea numărului de grupări NH_2 libere.

Aldehida formică reacționează atît cu grupările azotate libere cît și cu cele angajate în heterociclu. Producția de condensare ai proteidelor cu

aldehidele găsesc numeroase aplicații practice (mase plastice, tăbăcărie, imunologie etc.).

Grupările $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{OH}$ și $-\text{SH}$ reacționează cu 2,4-dinitro-fluorbenzen, dînd produși de condensare colorați, care pot servi la separarea cromatografică a unora din produșii de hidroliză parțială a proteidelor.

Reacții datorite în primul rînd nucleelor aromatice. Prin tratare cu acid azotic se obțin proteide nitate. Grupările nitro intră în primul rînd în nucleele aromatice ale aminoacizilor din seria ciclică. Acidul azotic se manifestă totodată și ca oxidant.

Acționînd cu halogenii asupra proteidelor se obțin derivați halogenați, halogenii intrînd ca și grupele nitro, în primul rînd în nucleele aromatice. Derivații halogenați sînt folosiți între altele la determinări de constituție în chimia proteidelor.

Reacții de oxidare și de reducere. Proteidele suferă transformări profunde sub acțiunea oxidanților, cu apariția de numeroși produși de oxidare și transformare. Sub acțiunea oxidanților mai slabi, ca hipobromiții, s-au putut obține din unele proteide nitrili, acid acetic, acid succinic, acid benzoic etc., ceea ce a permis tragerea anumitor concluzii asupra structurii proteidelor. În general însă degradările oxidative nu au dobîndit importanță mai mare în cercetările privind structura proteidelor, din cauza numărului prea mare și variat al produșilor rezultați.

Oxidantii puternici, ca KMnO_4 în mediu acid și bazic, transformă proteidele cu eliberare de amoniac și formare de acid oxalic, acizi grași și alți produși de degradare. Sub acțiunea apei oxigenate se obțin cetone, aldehide, acizi etc. Cele mai sensibile față de oxidanți sînt grupările $-\text{SH}$, apoi resturile de tirozină, triptofan și histidină.

În soluțiile de proteide saturate cu oxigen, iau naștere sub acțiunea undelor ultrasonore radicali peroxidici în urma ruperii legăturilor peptidice și fixarea oxigenului de către radicalii [formați (I. E. Elpiner și O. M. Zarina, 1960).

A fost încercată și reducerea îndeosebi cea catalitică a proteidelor, fără ca să se obțină rezultate promițătoare cu privire la structura proteidelor. Prin reducerea proteidelor acetilate cu sodiu în alcool amilic (N. Troensegaard, 1921—1925), s-au obținut în primul rînd compuși heterociclici cu caracter bazic.

Hidroliza proteidelor. După natura lor, proteidele sînt hidrolizate mai ușor sau mai greu de către acizi, baze sau enzime. Hidroliza proteidelor constă în principiu în desfacerea legăturilor peptidice prin intervenția apei și refacerea grupărilor $-\text{COOH}$ și $-\text{NH}_2$. După condițiile în care se execută hidroliza ea poate fi totală sau parțială; ea decurge în etape.

Hidroliza totală se obține în general în urma fierberii proteidei timp mai îndelungat cu acizi minerali tari sau cu hidroxizi alcalini de concentrații diferite. Produșii principali ai hidrolizei totale sînt aminoacizii și eventual grupările prostetice.

Hidroliza acidă executată în condiții blînde dă rezultatele cele mai bune pentru stabilirea naturii aminoacizilor și a celorlalte elemente structurale ale proteidelor. Se lucrează de obicei cu HCl 20% la temperaturi

sub 100°C, durata hidrolizei fiind în funcție de natura proteidei supusă hidrolizei. Unii aminoacizi, ca triptofanul și tirozina sînt foarte sensibili față de acizi și pot fi distruși la hidroliza acidă.

Dacă proteidele se fierb timp mai îndelungat cu acizi, se obțin pe lângă aminoacizi și produși de degradare și de transformare a acestora, ca NH_3 , și produși de culoare brună, numiți melanoidine, care reprezintă complecși ciclici de constituție neprecizată (R. Monier și M. Jutisz, 1950; J. G. Pierce și V. du Vigneaud, 1950). Cîteodată apar printre produșii hidrolizei acide și anhidride de aminoacizi (dicetopiperazine). Durata hidrolizei acide poate fi scurtată prin adăugarea unor substanțe ce acționează catalitic (ZnCl_2 , TiCl_3 , acizi sulfonici etc.). Prin aceasta formarea de melanoidine este împiedicată sau redusă (E. Kofranyi, 1948).

În *hidroliza alcalină* se obțin pe lângă aminoacizi și numeroși produși de degradare a acestora, ca amoniac, acid formic, acetic, propionic, valerianic, oxalic etc. Sub acțiunea alcaliilor aminoacizii optic activi sînt racemizați.

Hidroliza enzimatică, cu enzimele proteolitice (v. cap. enzime și vitamine), este mai blîndă decît hidroliza acidă sau alcalină. După natura enzimei folosite trebuie respectate anumite condiții de pH și de temperatură.

Pentru ca hidroliza enzimatică să fie totală este necesar să se execute hidrolize în etape cu enzime proteolitice diferite sau cu amestecuri de enzime.

Hidroliza parțială a proteidelor poate fi realizată prin acțiunea acizilor și a bazelor în condiții blînde sau sub acțiunea vaporilor de apă și a enzimelor. Se obțin astfel în primul rînd albumoze și peptone.

În cazul cînd se acționează asupra proteidelor timp îndelungat cu acid sulfuric 12—17%, la temperatura de 30—40°C, se obțin produși de hidroliză și de transformare cu caracter puternic bazic, numite *chirine*, sau „protone” (M. Siegfried, 1904—1908; A. Kossel, 1929).

Dacă se fierb chirinele cu H_2SO_4 concentrat se obțin numai anumiți aminoacizi ca arginina, lisina, acidul glutamic și în unele cazuri și glicocol și histidină.

În condiții speciale de lucru, ca de exemplu hidroliza cu H_2SO_4 70% la temperatura camerei sau cu amestec HCl n/10 și acid acetic, se pot obține produși mai avansați ai hidrolizei parțiale, adică polipeptide și peptide.

Se mai pot realiza hidrolize parțiale prin încălzirea proteidelor sub presiune cu HCl 2—3%, la temperatura de 180°C (N. D. Zelinski și V. S. Sadikov, 1923). Această metodă permite izolarea dicetopiperazinelor.

Reacții de identificare. Proteidele dau o serie de reacții de precipitare și de culoare, care pot servi la identificarea lor. Majoritatea acestor reacții nu sînt strict specifice pentru proteide, de aceea o singură reacție nu poate fi concludentă.

Reacții de precipitare. Majoritatea proteidelor solubile în apă sau în soluții diluate de săruri, coagulează la încălzirea soluției. Temperatura de coagulare este în funcție de natura și concentrația sărurilor prezente.

În absența sărurilor unele proteide nu coagulează nici la temperatura fierberii.

După cum s-a arătat la proprietățile fizico-chimice ale proteidelor sărurile în concentrație mai mare, îndeosebi sulfatul de amoniu și sulfatul de zinc, precipită proteidele din soluție. Aproape toate sărurile metalelor grele precipită de asemenea proteidele, ionii metalelor grele formând combinații complexe cu proteidele (N. Drinker și colab., 1939; P. Pfeiffer și S. Sauer, 1941).

Numeroase proteide sînt precipitate de asemenea de către acizii minerali tari, ca H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , și de către H_3PO_4 și de o serie de acizi complecși ca acizii fosfomolibdic, fosfowolframic, ferocianhidric etc.

Alcoolul și acetona precipită proteidele din soluții neutre și slab acide, nu însă din soluții alcaline.

Unii acizi organici cum sînt acizii picric, tricloracetic, sulfosalicilic β -naftalinsulfonic, tanic sînt folosiți de asemenea ca reactivi de precipitare a proteidelor.

Reacții de culoare. Se cunosc numeroase reacții de culoare care pot servi la identificarea proteidelor. Aproape toate reacțiile de culoare se datoresc existenței anumitor aminoacizi în proteide, numai în cazul reacției biuretului colorația este determinată de structura generală amidică a proteidelor. Principalele reacții de culoare sînt:

Reacția xantoproteică (O. v. Fürth, 1899) care se obține la tratarea unei proteide la rece sau la cald cu HNO_3 concentrat. Reacția se manifestă prin apariția unei colorații galben închise, care devine portocalie la adăugarea de NH_3 . Reacția se datorește formării unor nitroderivați ai nucleelor aromatice din aminoacizii seriei ciclice, cum sînt tirozina, triptofanul etc. Proteide care nu conțin aminoacizi cu nucleu aromatic nu dau reacția xantoproteică.

Reacția biuretului (C. H. Schiff, 1896—1898, 1901), caracterizată prin apariția unei colorații, albastru-violetă sau violetă, uneori roză, se produce la tratarea unei soluții puternic alcaline de proteidă cu cîteva picături de soluție foarte diluată de sulfat de cupru sau altă sare solubilă de cupru. Reacția este dată și de alte substanțe care conțin grupări amidice, $-CO.NH-$ astfel și de biuret (amida acidului alofanic) de unde denumirea reacției. În mod excepțional aminoacidul histidina dă de asemenea reacția biuretului. În aceleași condiții se obține cu săruri de nichel o colorație portocalie.

Reacția Millon se obține la încălzirea unei soluții de proteidă cu o soluție de azotat mercuric în acid azotic la care s-a adăugat și puțin azotit (reactivul Millon). Se observă formarea unui precipitat roșu sau apariția unei colorații roșii sau roză a soluției. Reacția se datorește formării unor nitrozoderivați ai nucleului fenolic din tirozină și nu se produce în consecință atunci cînd lipsește acest aminoacid în proteida cercetată.

Reacția ninhidrinei (S. Ruhemann (1910)), caracteristică pentru aminoacizi (v. comportările chimice ale aminoacizilor) este o reacție foarte sensibilă și pentru proteide.

Reacția Pauly (H. Pauly, 1904, 1915) numită și reacția diazo, se obține tratînd cu acid diazobenzen-sulfonic soluția de proteidă tratată

în prealabil cu Na_2CO_3 . Apare o colorație roșie vișinie, care se datorește prezenței aminoacizilor histidina și tirozina.

Reacția Adamkiewicz-Hopkins (A. Adamkiewicz, 1875 ; F. G. Hopkins și S. W. Cole 1901) se caracterizează prin apariția unei colorații violet la tratarea cu H_2SO_4 concentrat a unei soluții de proteidă care conține acid glioxilic. Reacția se datorește prezenței triptofanului.

Reacția Sagakuchi (S. Sagakuchi, 1925) constă în apariția unei colorații roșii-carmin la tratarea unei soluții de proteidă cu hipobromit sau hipoclorit și cu o soluție de β -naftol. Reacția se datorește argininei care este nelipsită din aproape toate proteidele.

Reacția sulfurii de plumb se execută încălzind la fierbere o soluție de proteidă la care s-a adăugat NaOH și o sare de plumb. Se formează un precipitat negru de sulfură de plumb în urma reacției dintre ionii de plumb și H_2S eliberat din aminoacizii sulfurați (cisteină, cistină etc.).

Combinații moleculare. Proteidele formează combinații moleculare mai mult sau mai puțin stabile cu substanțe având greutate moleculară mai mare, ca de exemplu cu lipide, poliglucide ș.a. Astfel de combinații apar frecvent în țesuturile organismelor vii.

Se cunosc de asemenea combinații moleculare ale unor proteide cu substanțe cu greutate moleculară mică.

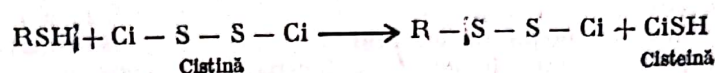
Denaturarea proteidelor native. Proteidele native, îndeosebi cele solubile în apă, expuse acțiunii unor agenți ca presiune, temperaturi ridicate, radiații Röntgen, ultrasunete, unii solvenți organici și unele substanțe organice solubile în apă, electroliți etc. suferă anumite transformări, denumite denaturări, care sînt de cele mai multe ori ireversibile (W. Ramsden, 1913 ; L. E. Arnow, 1936 ; S. Brohult, 1937 ; I. Langmuir, 1938 ; T. W. Putnam, 1948). Denaturarea este în primul rînd o transformare de natură fizică și mai puțin chimică care constă într-o modificare a formei și a structurii de suprafață a macromoleculelor proteice. Se constată că se produce deranjarea rețelelor tridimensionale, cauzată îndeosebi de slăbirea sau desfacerea legăturilor de hidrogen dintre lanțurile polipeptidice.

Denaturarea se manifestă prin modificarea proprietăților fizice ale proteidelor, în primul rînd prin scăderea solubilității și pierderea tendinței de cristalizare. Se mai observă modificări ale punctului izoelectric, ale viscozității, ale imaginilor röntgenografice, ale spectrelor de absorbție, ale activității biologice etc. (L. S. Moyer, 1938 ; L. K. Christensen, 1949 ; A. R. Goldfarb, 1951 ș.a.).

Coagulatele proteidelor obținute în reacțiile de precipitare arătate la paragraful asupra comportărilor chimice ale proteidelor, reprezintă de cele mai multe ori proteide mai mult sau mai puțin denaturate. Dintre solvenții organici, îndeosebi alcoolul și piridina, mai puțin acetona, produc denaturare. Soluții apoase de uree, tiouree, formamidă, hidrură de litiu și altele sînt de asemenea agenți denaturanți puternici. Sub acțiunea acizilor și a bazelor diluate se obțin proteide denaturate denumite aci-și alcaliproteide. În concentrație mai mare acizii și bazele produc modificări în structura chimică a proteidelor.

În urma denaturării apar la suprafața particulelor proteice grupări sulfhidrice, — SH și hidroxilice, — OH, libere care se găseau în proteidele native mascate (inactive). Datorită caracterului lor reducător grupările sulfhidrice pot fi puse ușor în evidență cu o serie întreagă de reactivi ca nitroprusiat de sodiu, iod, cistină, fericianuri etc. (R. M. Herriot, 1938; A. E. Mirsky și M. L. Anson, 1940; G. L. Miller, 1942; L. R. Mc. Donnell și colab., 1951 ș.a.).

Grupările sulfhidrice pot fi dozate de exemplu cu ajutorul cistinei cu care reacționează conform



Cantitatea de cistină reacționată indică deci numărul de grupări —SH active și permite aprecierea gradului de denaturare.

Greutatea moleculară. Limitele între care variază greutatea moleculară a proteidelor vegetale sînt foarte largi, fiind cuprinse între 10 000 (de ex. citocromii) și cîteva zeci de milioane (de ex. virusul mozaicului tutunului și alte virusuri vegetale).

Ca și în cazul tuturor substanțelor macromoleculare, determinarea mai exactă a greutății moleculare a proteidelor a întâmpinat dificultăți.

Primele informații mai precise asupra greutății moleculare a proteidelor au fost obținute de către S. P. L. Sørensen (1919) pe baza măsurătorilor de presiune osmotică și mai apoi de către Th. Swedberg și colaboratori (1929/30) prin determinarea vitezei de sedimentare cu ajutorul ultracentrifugei (50 000—60 000 turații pe minut). Întrucît atît presiunea osmotică a soluțiilor de proteide cît și sedimentarea lor sînt dependente de concentrația soluțiilor, valorile obținute prin aceste metode trebuie să fie extrapolate la diluții infinite. La metoda presiunii osmotice trebuie să se țină seama și de teoria lui Donnan asupra echilibrului de membrană.

Au mai putut fi determinate sau calculate greutăți moleculare ale proteidelor prin numeroase alte metode, ca metoda difuziunii (Th. Svedberg, 1925), a difracției luminii (V. V. Lepeșkin, 1941; P. Doty și J. T. Edsall, 1951), a analizei röntgenografice, a tensiunii superficiale, a filmelor monomoleculare (P. L. Du Doiiy, 1925; H. B. Bull, 1945, 1947) și chiar prin determinări analitice. În cazul unora din aceste metode, cum este cea röntgenografică se obțin pentru proteidele cristalizate greutăți moleculare cu apa de cristalizare, de exemplu pentru excelsină valoarea de 350 000. Greutățile moleculare determinate prin metode diferite sînt de la caz la caz mai mult sau mai puțin concordante; în general valorile obținute sînt de același ordin de mărime.

În tabela 20 sînt prezentate greutățile moleculare ale cîtorva proteide vegetale, obținute prin metoda sedimentării cu ultracentrifuga.

S-a observat în cazul multor proteide că dacă se determină greutatea moleculară în prezența unor acizi sau baze slabe sau a unor substanțe organice ca ureea, acetamida etc., se obțin valori corespunzătoare unor

*Tabela 20***Greutățile moleculare ale unor proteide vegetale**

Proteida	Greutatea moleculară
Amandină (din migdale)	346 000
Edestină (din semințe de cînepă)	381 000
Excelsină (din nuci para)	295 000
Gliadină (din boabe de grâu)	27 500
Globuline (din boabe de orz)	29 000
Hordeină („ „ „ „)	27 500
Legumină (din boabe de mazăre)	330 000
Nucleoproteide (din virusuri fitopatogene)	6 000 000— 60 000 000
Ricină (din semințe de ricin)	77 000
Vicilină (din boabe de mazăre)	186 000
Zeină (din boabe de porumb)	50 000

fracțiuni de numere întregi din greutatea moleculară determinată în absența acestor substanțe. Dacă se îndepărtează (de ex. prin dializă) substanța cu care proteida a fost adusă în contact se obține din nou greutatea moleculară inițială.

Pe de altă parte se constată că greutatea moleculară a multor proteide este un multiplu al numărului 17 600. Aceste observații au dus la enunțarea ipotezei că particulele proteice ar fi constituite din agregate ale unor unități de bază cu greutate moleculară situată în jurul valorii de 17 600. Unitățile de bază numite și unități Svedberg ar fi reunite în particule mai mari prin anumite forțe eventual de natura celor van der Waals. În timpul din urmă, prin perfecționarea metodelor de determinare a greutăților moleculare ale substanțelor macromoleculare, se înregistrează tot mai multe abateri de la regula unităților de bază. Pare totuși sigur că proteidele cu greutate moleculară mare se pot fracționa, mai mult sau mai puțin reversibil, în unități mai mici. Astfel de exemplu în cazul glicininei din fasolea soia s-au găsit greutăți moleculare care au variat de la 380 000 la pH 9 pînă la 20 000 la pH 2, 2, ceea ce se explică prin formarea reversibilă a unor asociații între particulele de proteidă datorită formării unor legături de hidrogen ionizate (T. I. Kariakina și colab., 1961).

Forma și dimensiunile moleculelor proteidelor vegetale. Din numeroase comportări ale proteidelor în soluție ca mișcarea Browniană, difuziunea, sedimentarea, viscozitatea, dispersia dielectrică, dubla refracție de curgere, ca și din analizele cu radiații X și din cercetări cu microscopul electronic s-a putut obține o imagine asupra formei și dimensiunilor diferitelor macromolecule proteice.

După forma lor se disting două categorii de proteide. Unele cu molecule de formă ovală și mai rar sferică, numite sferoproteide sau proteide globulare și altele avînd formă alungită, numite proteide fibroase, filiforme sau liniare. Sferoproteidele sînt în general solubile în apă și sensibile la agenții fizici și chimici. Se pare că proteidele fibroase iau naștere din cele sferice în urma unei denaturări mai mult sau mai puțin

avansate. Proteidele fibroase îndeplinesc rolul unor substanțe de structură și de rezistență mecanică.

Proteidele din regnul vegetal aparțin grupului sferoproteidelor. Aceasta din cauză că în plante rolul de substanță de structură și de rezistență mecanică este îndeplinit de celuloză în primul rând.

O proprietate importantă a sferoproteidelor este tendința lor de cristalizare. Obținerea multor sferoproteide sub formă cristalină a permis studierea lor cu ajutorul radiațiilor X. Cristalele sferoproteidelor native, nedenaturate, dau diagrame bine conturate, a căror interpretare a contribuit în largă măsură la cunoașterea structurii acestor proteide.

Diametrul sferoproteidelor variază de la câteva zeci la câteva sute Å. Valorile obținute pentru dimensiunile moleculelor proteice prin metode diferite sînt în general concordante.

În tabela 21 sînt trecute dimensiunile axului mare și mic al moleculelor citorva proteide vegetale, inclusă fiind și enzima catalaza.

Tabela 21

Dimensiunile moleculelor citorva proteide vegetale

Proteida	Axul	
	mare Å	mic Å
Albumină	140	28–30
Catalază	80	64
Edestină	80–250	50–80
Globuline	150–220	30–40
Zeină	320–350	15–20

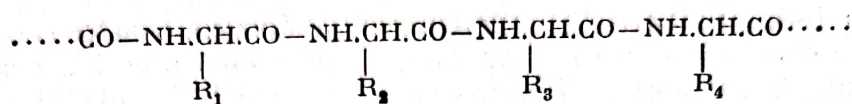
Precum se vede catalaza are o formă aproape sferică, pe cînd celelalte proteide sînt ovale, zeina avînd formă oval-alungită. În cazul edestinei dimensiunile stabilite cu ajutorul microscopului electronic diferă mult de cele stabilite anterior prin alte metode. Trebuie să se țină seama că la aceste determinări s-au folosit materii prime mai mult sau mai puțin diferite și s-au aplicat metode diferite pentru izolarea și purificarea proteidei respective.

A fost determinată dispersia rotatorie optică la numeroase proteide globulare (B. Jirgensons, 1961).

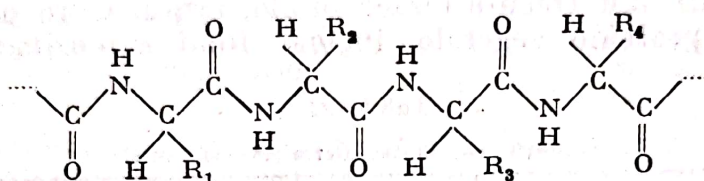
Structura fină a proteidelor vegetale. Modul de funcționare a proteidelor nu ar putea fi înțeles fără cunoașterea structurii intime numită structura fină a moleculelor proteice. Cercetări mai exacte în această direcție, inițiate de către Fr. Hofmeister (1902) și de către E. Fischer (1902), au continuat intens pînă în zilele noastre fără ca structura fină să poată fi încă precizată în toate amănuntele ei. Rezultatele obținute de tehnica experimentală modernă, cum sînt metodele de cercetare cu radiațiile X, analiza cromatografică, spectrele în infraroșu, cercetări cu microscopul electronic și altele, au totalizat totuși un material documentar care permite să se enunțe cu destulă certitudine principiile de construcție a macromoleculelor proteice.

Scheletul moleculelor proteice este format dintr-un lanț de atomi de carbon și de azot, în care se repetă în mod regulat grupările $-\text{CO.NH.CH}-$, care își au originea în stabilirea de legături peptidice între aminoacizii participanți. După cum a fost arătat la sinteza peptidelor, la formarea legăturilor peptidice participă grupările $-\text{NH}_2$ și $-\text{COOH}$ din poziția α .

Scheletul moleculelor proteice poate fi reprezentat schematic precum urmează

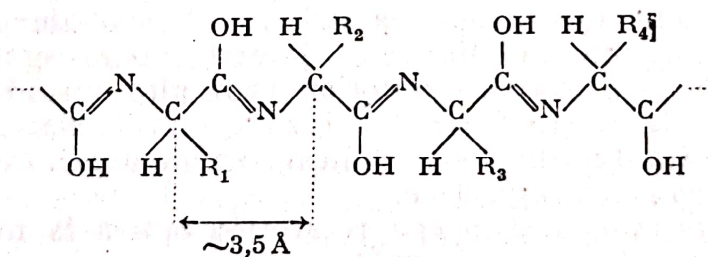


sau mai bine



La unul din capetele lanțului se găsește o grupare $-\text{NH}_2$ iar la celălalt capăt o grupare $-\text{COOH}$ liberă, constituind grupările terminale care se pot identifica cu reactivi potriviți. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ etc. sînt catene laterale scurte, diferite după natura aminoacidului, de exemplu $-\text{CH}_2\text{OH}$ în cazul serinei, $-\text{CH}_2\text{SH}$ în cazul cisteinei, $-\text{CH}_2\text{COOH}$ în cazul acidului asparagic, $-\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, în cazul ornitinei etc.

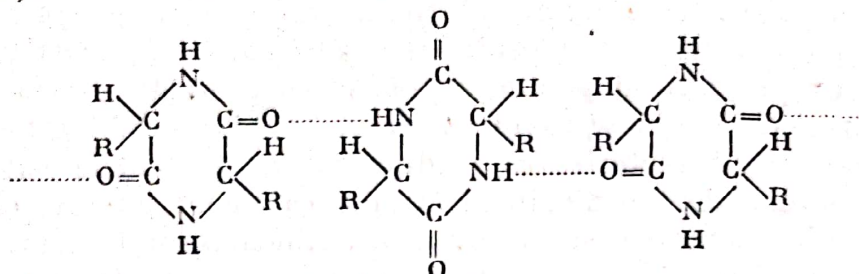
Din examinarea proprietăților optice în ultraviolet ale proteidelor rezultă că lanțul peptidic poate exista și sub formă tautomeră enolică, cu legături amidinice $>\text{C}=\text{N}-$, structura lui fiind în acest caz următoarea



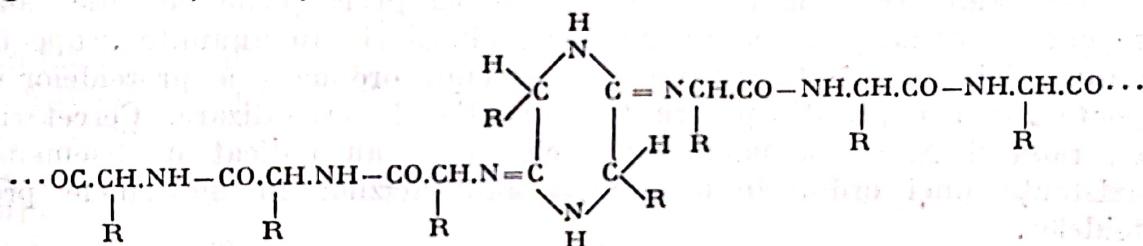
În afara structurii polipeptidice liniare au fost puse în discuție și alte concepții cu privire la structura de bază a moleculelor proteice. Teoria mai veche a lui N. Troensegaard (1920) care admite o structură heterocică macromoleculară, cu heterocicli formați din patru atomi de C și un atom de N, este în contradicție cu numeroase fapte experimentale și a fost abandonată.

Un sprijin experimental mai mare a găsit teoria structurii dicetopiperazine, propusă pentru prima dată de E. Abderhalden (1909) și dezvoltată îndeosebi de V. S. Sadikov și N. D. Zelinski (1923). Dicetopiperazina se formează, după cum s-a arătat la comportarea chimică a aminoacizilor, din doi aminoacizi într-o reacție de condensare prin

eliminare de apă. Diketopiperazina apare printre produși de hidroliză în autoclavă ai proteidelor. Moleculele proteice ar fi constituite dintr-un lanț de nucleu diketopiperazinic legate prin valențe secundare, de pildă prin punți de hidrogen între grupările $-\text{CO}$ și $>\text{NH}$



Această concepție nu a putut rezista criticilor din cauza nepotri-
virii cu date experimentale importante, cum sînt în primul rînd rezul-
tatele hidrolizei enzimatică. De fapt este dovedit că diketopiperazinele
sînt rezistente față de enzimele proteolitice și în cazul unei structuri diceto-
piperazinică a proteidelor ar trebui să se obțină alți produși de hidro-
liză enzimatică. De aceea N. I. Gavrilov (1947) a admis o structură mixtă
a scheletului proteic, în sensul unei intercalări periodice a nucleelor diceto-
piperazinică în lanțul polipeptidic. Legătura între nucleele diceto-
piperazinică și fracțiunile peptidice s-ar face prin legături amidinice



Legăturile amidinice sînt scindate de către enzimele proteolitice,
astfel structura preconizată de Gavrilov este compatibilă cu rezultatele
hidrolizei enzimatică a proteidelor.

Prezența diketopiperazinelor poate fi pusă în evidență prin trans-
formarea lor în piperazine realizată prin reducere electrolică pe catod
de mercur, în condiții blînde, în soluții de HCl 5%, la temperatura de
15–20°C (A. A. Akimova și N. I. Gavrilov, 1961).

Există totuși numeroase date experimentale care demonstrează
că diketopiperazina se formează în reacții secundare la hidroliza protei-
delor în autoclavă, ceea ce face ca existența nucleelor diketopiperazi-
nice în moleculele proteidelor native să fie considerată ca fiind nesigură.

Spre deosebire de multe alte substanțe naturale macromoleculare,
catenele polipeptidice ale proteidelor nu par să fie ramificate exceptînd
catenele laterale scurte R, care nu se consideră ca ramificații propriu-
zise. O altă deosebire o constituie alcătuirea lanțurilor peptidice din
unități (aminoacizi) diferite, pe cînd la celelalte substanțe macromole-
culare, ca celuloză, amidon, cauciuc etc. lanțurile sînt formate din unități
identice (glucoză, izopren etc.).

În comportarea fizică, chimică și biologică a proteidelor, catenele laterale R joacă un rol important atât datorită lungimii lor diferite, cât îndeosebi datorită grupărilor active $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$ etc., a căror reactivitate a fost arătată la comportarea chimică a aminoacizilor. Caracterul lipofil al unora din aceste grupări ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ etc.) sau caracterul hidrofil al altor grupări ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ etc.) este important pentru comportarea proteidelor față de lipide și apă (formare de combinații moleculare reversibile, solubilitate).

Dar ceea ce caracterizează și diferențiază proteidele native între ele nu sînt numai deosebirile în alcătuirea catenelor laterale ci și lungimea lanțurilor peptidice și succesiunea aminoacizilor în lanț.

Factorul cel mai important de diferențiere a proteidelor, și totodată acela care a produs cele mai multe dificultăți în cercetarea lui, este succesiunea aminoacizilor în lanțul peptidic. A fost arătat în capitolul asupra peptidelor și polipeptidelor cît de mare este numărul de izomeri care se pot obține teoretic dintr-un număr relativ mic de aminoacizi prin variația succesiunii aminoacizilor. În cazul cînd distribuția aminoacizilor de-a lungul lanțului peptidic în proteidele native nu ar fi supusă nici unui fel de regulă, atunci nu ar putea exista în natură proteide identice, așa cum ele există de fapt. Aceste considerente au dus pe M. Bergmann și C. Neumann (1937) la enunțarea teoriei că în lanțurile peptidice s-ar repeta la distanțe regulate anumiți aminoacizi sau anumite grupe de aminoacizi. În această construcție oarecum ordonată a proteidelor se poate găsi o explicație pentru tendința lor de cristalizare. Cercetările cu radiații X și cu microscopul electronic au indicat de asemenea existența unei ordini în distribuția aminoacizilor în moleculele proteidelor.

În stabilirea succesiunii aminoacizilor metoda care a adus cele mai mari servicii este aceea a hidrolizei parțiale combinată cu identificarea aminoacizilor terminali. Datorită reacției grupării $-\text{NH}_2$ terminale cu 1,2,4-fluordinitrobenzen (v. comportarea chimică a aminoacizilor) se obține un derivat dinitric al proteidei, respectiv al albuminozelor și peptonelor, corespunzător formulei $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NH}-\text{peptidă}$. Dacă se

supune derivatul hidrolizei, atunci se găsește printre produșii de hidroliză derivatul dinitric al aminoacidului terminal, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$

care este rezistent la hidroliză. Acesta poate fi separat ușor cromatografic pe coloană de silicagel datorită colorației sale intens galbene. În același scop se folosește mai nou 1,2,4-fluordinitro-5-aminobenzenul. Au fost propuși și alți derivați pentru degradarea succesivă a lanțului polipeptidic, ca de exemplu derivați feniltiocarbamilici (P. Edman, 1950),

derivați ai acidului ditiocarbamic (A. L. Lewy, 1950), tiocarbeto-derivați (H. G. Khorana, 1951) ș. a.

Urmind calea determinării succesive se pot desprinde și identifica rind pe rind aminoacizii constituenți.

Cu ajutorul enzimei carboxipeptidaza se poate obține o scindare succesivă a aminoacizilor de partea cealaltă a lanțului peptidic, unde există gruparea carboxilică liberă. Metoda este însă mai puțin comodă și nu permite decât desprinderea unui număr restrâns de aminoacizi.

Prin aceste metode s-a putut stabili pînă în prezent succesiunea aminoacizilor în lanțul polipeptidic al citorva proteide cum sînt enzimele desoxiribonucleaza și lizozina cît și hormonii insulina și hormonul corticotrop. Construcția acestor proteide confirmă existența unei ordini în distribuția aminoacizilor de-a lungul lanțului peptidic.

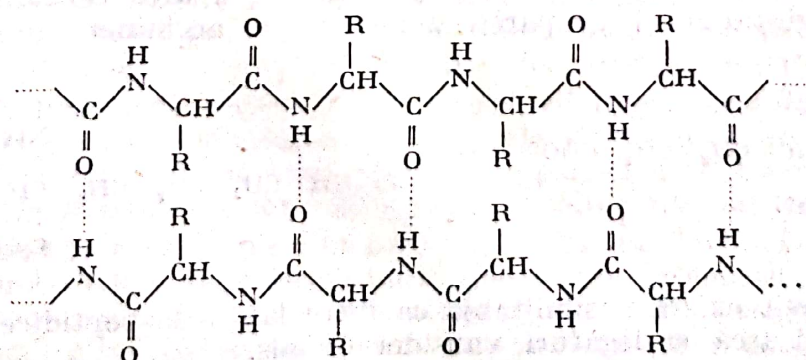
Se cunosc și reacții inverse, de încorporare enzimatică a unor aminoacizi în proteide. S-a obținut, de exemplu în prezență de acid adenozin-trifosforic, încorporarea unor aminoacizi în proteidele izolate din embrionii de porumb încolțit (R. J. Mans și G. D. Novelli, 1961).

Prin aplicarea metodei derivaților tiohidantoinici (P. Schlack și W. Kumpf, 1926) au fost determinate grupările $-\text{COOH}$ terminale la numeroase proteide vegetale (V. I. Veksler și M. S. Reznichenko, 1960).

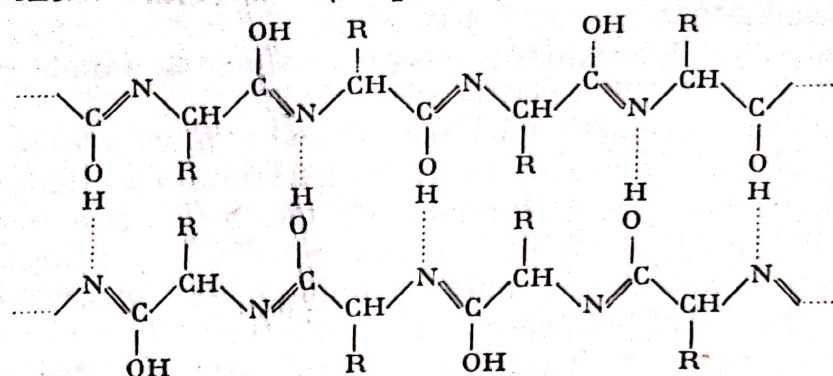
Cercetarea proteidelor cu radiații X a arătat că macromoleculele proteice au conformații tridimensionale. Pentru a explica aceasta trebuie admis că un anumit număr de lanțuri peptidice aranjate paralel sînt legate între ele, constituind fibrile. Asupra naturii legăturilor dintre lanțuri s-au emis o serie de ipoteze, dintre care aceea a unor legături atît prin valențe secundare cît și prin valențe principale (L. Pauling, 1943) se bucură de numeroase confirmări experimentale.

Se admite că se stabilesc de-a lungul întregului lanț polipeptidic legături de hidrogen între grupările $-\text{CO}$ ale unui lanț și grupările $-\text{NH}$ ale unui lanț învecinat sau în cazul formeii tautomere enolice între grupările $-\text{OH}$ ale unui lanț și azotul amidinic $\text{N} \backslash$ al celuilalt lanț.

Două lanțuri peptidice legate prin punți de hidrogen se pot reprezenta precum urmează



sau forma enolică tautomeră (v. p. 288)

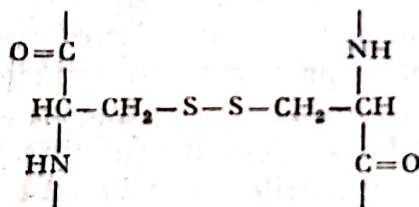


Astfel de sisteme sînt capabile de a accepta și a ceda protoni și electroni, ceea ce oferă o posibilitate de a explica unele din funcțiile biologice ale proteidelor (A. Szent-Györgyi, 1941, 1946) și proprietățile de semiconductori constatate la unele proteide (D. D. Eley și colab., 1953; D. D. Eley și D. I. Spivey, 1960; B. Rosenberg, 1962).

Cu toate că legăturile de hidrogen sînt slabe, distribuirea lor uniformă de-a lungul lanțurilor peptidice învecinate conferă sistemului stabilitate.

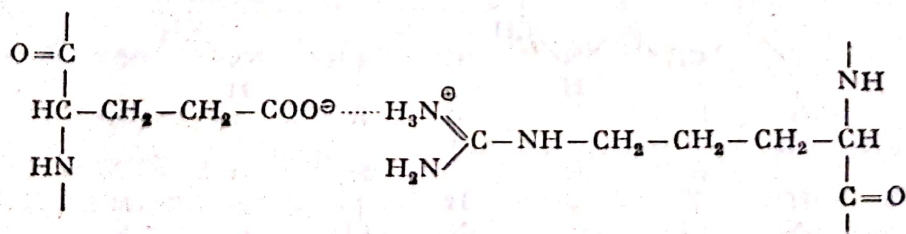
Este probabil că și grupările —OH din catenele laterale ale lanțurilor peptidice să participe la stabilirea unor legături de hidrogen.

În afara legăturilor de hidrogen la unele proteide se stabilesc între lanțurile polipeptidice din loc în loc și legături covalente între două resturi de cisteină, cu formare de punți disulfidice



Astfel de legături se întîlnesc îndeosebi la proteidele rezistente din grupul proteidelor fibroase.

Lanțurile polipeptidice mai pot fi reunite din loc în loc prin legături electrovalente de tip salin între grupări —COO[⊖] ale unui lanț și grupări —NH₃[⊕] ale altui lanț, ca de exemplu între gruparea carboxilică liberă a acidului glutamic și gruparea amidinică a argininei



În sfîrșit există posibilitatea ca între lanțurile peptidice apropiate să se stabilească și legături van der Waals.

Ca și legăturile disulfidice, cele de tip salin se întâlnesc mai frecvent la proteidele fibroase. Lanțurile peptidice ale sferoproteidelor sînt reunite aproape numai prin legături de hidrogen. Aceasta rezultă în primul rînd din faptul că majoritatea sferoproteidelor pot forma la suprafața apei filme monomoleculare, datorită ruperii legăturilor slabe de hidrogen dintre lanțuri.

Alături de succesiunea aminoacizilor și de natura catenelor laterale, în comportarea chimică și fizică a proteidelor joacă un rol însemnat și natura legăturilor dintre lanțurile peptidice grupate în fibrile.

Dacă se ține seama de numărul aminoacizilor din lanțurile peptidice ale sferoproteidelor, care merge pînă la aproximativ 300 de resturi de aminoacizi, și de dimensiunea moleculelor al căror ax mare nu trece de cîteva sute de Å, se ajunge la concluzia că lanțurile peptidice nu pot fi întinse, ci trebuie să fie într-un anumit fel împăturite. Asupra felului de prezentare a acestei împăturiri nu se pot face deocamdată decît presupuneri. În orice caz împăturirea este și ea importantă pentru comportarea proteidelor, pentru că de felul împăturirii depinde distribuirea grupărilor libere la suprafața edificiului molecular tridimensional.

Pentru proteidele fibroase din regnul animal L. Pauling admite fibrile alungite, răsucite în formă de șurub (forma α -helix), reprezentate în figura 10.

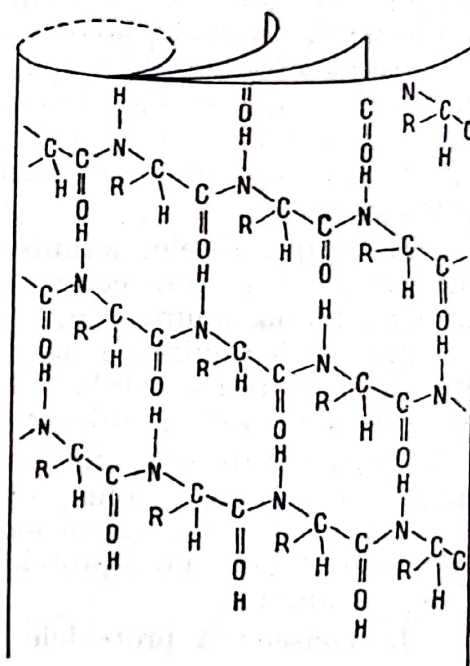


Fig. 10. — Schema formei α -helix a unei proteide fibroase.

Studiul unor proteide de origine animală cu ajutorul metodelor moderne a permis să se obțină în ultimul timp și alte informații asupra structurii lor fine privind configurația spațială, făcînd posibilă construirea unor modele moleculare. Transpunerea în mod mecanic a imaginilor unor macromolecule proteice de origine animală cu toate detaliile lor la moleculele proteidelor vegetale nu este deocamdată justificată.

Cît de mare este sensibilitatea structurii fine a proteidelor rezultă cel mai evident din constatarea că enzimele și hormonii de natură proteică pierd activitatea lor biologică sub acțiunea unor agenți care lasă nemodificată constituția lor chimică, dar alterează structura fină.

Clasificarea proteidelor. Există două criterii de clasificare a proteidelor, după forma particulelor și după constituția chimică. Întrucît forma particulelor nu este totdeauna tipică, proteidele se clasifică mai bine după constituția lor chimică. Se disting din acest punct de vedere două mari familii, holoproteidele și heteroproteidele.

Prin holoproteide se înțeleg proteidele constituite numai din aminoacizi. Ele includ de multe ori și cantități mici de alte substanțe, ca glucide, pigmenți etc., dar acestea nu fac parte propriu-zis din structura chimică a proteidei. În locul denumirii de holoproteide sînt folosite și denumirile de proteine, holoproteine sau proteine simple. Supuse hidrolizei totale holoproteidele dau naștere la un amestec de diferiți aminoacizi.

La rîndul lor holoproteidele se pot grupa în două categorii, holoproteide netransformate, numite și vii sau genuine, și în holoproteide transformate, numite și scleroproteide, sau proteinoide. În regnul vegetal nu au fost găsite decît holoproteide netransformate.

După proprietățile lor (caracter acid sau bazic, solubilitate) și după funcțiile lor biologice se disting următoarele grupe de holoproteide netransformate: albumine, globuline, prolamine, gluteline, histone și protamine. Holoproteidele din regnul vegetal aparțin în primul rînd primelor patru grupe.

Heteroproteidele, numite și heteroproteine, proteide sau proteine conjugate, cuplate sau compuse, sînt proteide la construcția cărora participă nu numai aminoacizi, ci și o altă substanță, de natură neproteică, care poartă denumirea generală de grupare prostetică. În consecință se obțin prin hidroliza totală a heteroproteidelor în afară de aminoacizi și una sau mai multe substanțe neproteice.

După natura grupării prostetice se disting diferite grupe de heteroproteide și anume: cromoproteide, nucleoproteide, fosfoproteide, glicoproteide. Dintre acestea au fost găsite în regnul vegetal cromoproteide și nucleoproteide. Fosfoproteidele și glicoproteidele tipice apar numai în regnul animal.

În consecință proteidele vegetale se pot grupa precum urmează:

A. Holoproteide	B. Heteroproteide
Albumine Globuline Prolamine Gluteline (Histone, protamine)	Cromoproteide Nucleoproteide

Se întîlnesc frecvent în natură și combinații moleculare între proteide și alte substanțe, dintre care se întîlnesc în regnul vegetal în primul rînd combinații moleculare între proteide și lipide, numite lipoproteide și între proteide și poliglucide, numite mucopoliglucide. Spre deosebire de glicoproteidele din regnul animal care se caracterizează printr-un conținut mic în glucide și sînt în consecință heteroproteide tipice, la mucopoliglucide predomină componenta poliglucidică și caracterele poliglucidice. Pentru aceste motive mucopoliglucidele sînt tratate în capitolul asupra glucidelor (v. p. 202).

DIFERITE PROTEIDE VEGETALE

HOLOPROTEIDE

În toate organele vegetale se găsesc holoproteide în cantități diferite. În majoritatea cazurilor se întâlnesc în amestec două sau mai multe tipuri de holoproteide aparținând familiilor descrise în continuare.

Criteriile de separare a holoproteidelor vegetale în familii diferite sînt solubilitatea și caracterul slab acid, neutru sau bazic, determinat de reprezentarea cantitativ diferită a aminoacizilor participanți. Există însă un bogat material experimental care demonstrează că diferitele familii de holoproteide nu reprezintă grupe omogene ci amestecuri de holoproteide cu proprietăți asemănătoare. În marea majoritate a cazurilor nu s-a reușit încă să se caracterizeze mai precis amestecul de holoproteide din diferitele organe și țesuturi vegetale. Studiul sistematic al holoproteidelor vegetale cu mijloace moderne de cercetare continuă să fie o preocupare importantă a fitochimiei zilelor noastre.

Primele cercetări sistematice asupra holoproteidelor vegetale au fost executate de T.B.Osborne (1922—1924).

ALBUMINE. Albuminele vegetale sînt holoproteide cu caracter slab acid spre neutru. Ele sînt solubile în apă și chiar în soluții diluate de electroliți. Precipitarea lor din soluție necesită săruri în concentrație mare, de pildă saturarea soluției cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , MgSO_4 etc. Ele coagulează la încălzirea la fierbere a soluțiilor lor acidulate. Greutatea moleculară a albuminelor este relativ mică, ceea ce permite pătrunderea lor prin membrane subțiri.

În albumine predomină aminoacizii cu caracter neutru față de aminoacizii cu caracter acid. Glicocolul nu se găsește decît în cantitate foarte mică sau lipsește chiar.

Albumine se găsesc în toate organele plantelor, de cele mai multe ori asociate cu globuline, de care se separă datorită solubilității diferite. Spuma albă care apare la fierberea fructelor și a legumelor se datorește prezenței albuminelor.

Cele mai bine studiate sînt albuminele vegetale din semințele plantelor. După originea lor ele poartă nume diferite :

- Legumelina, din semințele de leguminoase (mazăre, linte, soia etc.),
- Leucozina, din semințele de cereale (grâu, secară, ovăz),
- Ricina, din semințele de ricin.

Conținutul în aminoacizi al acestor albumine se poate vedea din tabela 22, iar conținutul în diferitele forme de azot este dat în tabela 23.

Tabela 22

Conținutul în aminoacizi al unor albumine din semințe, % din substanța uscată

Aminoacizi	Legumelină (mazăre)	Leucozină (grâu)	Ricină (ricin)
Acid asparagic	4,1	3,4	2,0
Acid glutamic	12,9	6,7	20,0
Alanină	0,9	4,4	1,0
Arginină	5,4	5,9	11,7
Cisteină	—	—	—
Cistină	—	1,5	1,0
Fenilalanină	4,8	3,8	0,4
Glicocol	0,5	0,9	0
Hidroxi-prolină	—	—	—
Histidină	2,3	2,8	0
Leucină	9,6	11,3	16,0
Lisină	3,0	2,7	6,3
Metionină	—	—	—
Serină	—	—	—
Prolină	3,9	3,2	4,6
Tirosină	1,5	3,3	2,7
Treonină	—	—	—
Triptofan	+	1,2	0,4
Valină	0,7	0,2	2,0

Tabela 23

Conținutul unor albumine vegetale în diferite forme de azot

Albumine vegetale	N %		
	amidic	monoamino- acizi	diaminoacizi
Legumelină	1,04	11,30	3,45
Leucozină	1,16	11,83	3,50
Ricină	1,70	10,40	4,30

Precum se vede există diferențe destul de mari în conținutul în aminoacizi al diferitelor albumine. Leucozina este mult mai săracă în acid glutamic, decât legumelina și ricina.

În cloroplaste au fost găsite albumine a căror compoziție este arătată în tabela 24 (după V.L.Kretovici, 1956).

Tabela 24

Compoziția albuminelor din cloroplaste, %, din substanța uscată

Compoziții	%	Compoziții	%
N-total	15,0	Acid asparagic sau glutamic	9,7
Cenușe	1,4	Prolină	8,4
Fosfor	urme	Lisină	urme
Sulf	0,9	Triptofan	3,0
Histidină	5,0	Cistină	1,6
Arginină	0,5		

S-a găsit că albuminele din semințele de cereale sînt asociate cu poliglucide prin hidroliza cărora au fost obținute: D-glucoză, D-arabinoză și D-xiloză. Se pare că între albumine și poliglucide există legături glicozidice și esterice. Între produșii de hidroliză ai complexului albumine-poliglucide din semințele de orz a fost găsită 4-L-alanil-D-xilopiranoza (E. Waldschmidt-Leitz și K. Hochstrasser, 1961).

Ricina manifestă proprietăți toxice, chiar atunci cînd este supusă unei purificări avansate (T.B.Osborne, 1924). De aceea trebuie admis că toxicitatea nu se datorește unei substanțe toxice adsorbite ci unor anumite grupe de atomi din molecula ricinei (P. Karrer și colab., 1924; F. Micheel, 1946).

Se cunosc și alte albumine vegetale toxice, cum sînt albumina din semințele de *Abrus praeacatorius*, crotina din semințele de *Croton tiglium*, falina din ciuperca *Amanita phalloides* (H.Wieland și B.Witkop, 1940), soina din fasolea soia (I.E.Liener, 1953) și curcina din semințele de *Jatropha curcas* (M.Mourgue și colab., 1956, 1958, 1961).

Aceste albumine numite toxalbumine, au proprietatea de a aglutina (aglomera) globulele roșii din sîngele animalelor. Ele se aseamănă în această privință cu anticorpii propriu-ziși, putînd fi deci considerate ca pseudo-anticorpi. Pentru aceste motive, toxalbuminele sînt numite și fitoglutinine. Se pare că proprietăți aglutinante manifestă și unele globuline vegetale.

Conexată cu existența aglutinelor în plante este problema formării de anticorpi propriu-ziși în plante, de exemplu în urma unor infectări cu virusuri fitopatogene (v. p. 314). Deși există indicații în sprijinul apariției de anticorpi în plante (D. Kostov, 1928—1937), această interesantă problemă studiată mai pe larg de fiziologia vegetală și de fitopatologie este încă nerezolvată.

Albuminele sînt larg răspindite și în regnul animal. Extragerea albuminelor din semințe se face cu soluții de NaCl 10% sau cu apă. Ele se separă de globulinele însoțitoare cel mai bine prin dializă și se precipită din soluție cu $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$.

E-4

GLOBULINE. Globulinele vegetale au un caracter ceva mai acid decît albuminele vegetale, datorită conținutului mai mare în acizii asparagici și glutamici. Spre deosebire de albumine, globulinele sînt insolubile în apă, majoritatea lor se solvă în schimb în soluții diluate de săruri neutre (NaCl, Na_2SO_4 etc.), de acizi și de baze, fiind însă ceva mai puțin insolubile decît globulinele animale. Din soluțiile saline globulinele precipită la adăugarea unei cantități mai mari de apă sau prin mărirea concentrației în săruri, îndeosebi prin adăugare de sulfat de amoniu. La fierberea soluțiilor globulinele coagulează mult mai greu decît albuminele și deseori incomplet. Între diferitele globuline vegetale există însă cîteodată deosebiri destul de mari cu privire la solubilitate și coagulare.

Multe globuline vegetale s-au obținut în stare cristalină. Unele din acestea se solvă în soluții diluate de săruri mai ușor la cald decît la rece, ceea ce permite purificarea lor prin recristalizare. S-a putut totuși dovedi că majoritatea globulinelor vegetale cristalizate nu au o constituție uni-

tară (R.A.Gortner și colab., 1927 ; T.Ryndin și colab., 1936 ; H.B.Vyckery, 1945 ; G.W.Irving și colab., 1945 ; ș.a.).

Prin păstrarea mai îndelungată în stare uscată sau în soluție, globulinele suferă o denaturare care se manifestă între altele prin scăderea solubilității.

În regnul vegetal globulinele se găsesc îndeosebi în semințe, depozitate ca substanțe de rezervă.

În semințele leguminoaselor și ale oleaginoaselor globulinele formează aproximativ jumătate din conținutul total în proteide.

Cele mai binecunoscute sînt globulinele din semințele leguminoaselor și oleaginoaselor, ale căror denumiri diferă după originea lor.

În semințele leguminoaselor se găsesc : conglutina, în semințele de lupin, fazeolina, în semințele de fasole albă, glicinina, în boabele de soia, legumina, în boabele de fasole, mazăre și linte, vicilina, în semințele de *Vicia*.

În semințele de *Vicia faba*, a fost găsit un amestec de vicilină și legumină (A.D.Beresovikov și V.G.Klimenko, 1962).

În *Vicia sativa* și *ervilia* au fost găsite de asemenea vicilină și legumină. Aminoacizii terminali ai leguminei sînt glicocolul, leucina și treonina (I.A.Weintraub și colab., 1962).

Majoritatea globulinelor din semințele leguminoaselor se pot fracționa în două componente : o componentă care se găsește în cantitate mai mare, solubilă numai în soluții mai concentrate de săruri și care coagulează numai în prezență de acizi și o componentă solubilă în soluții diluate de săruri, care coagulează mai ușor.

Prin aplicarea metodei ultracentrifugării s-a dovedit că glicinina este constituită din două componente, una mai puțin stabilă, cu greutatea moleculară de 128 000 și alta cu greutatea moleculară mai mare, cu stabilitate mai mare (V.L.Kretovici, 1958).

Prin aplicarea metodei de electroforeză pe hîrtie, s-a constatat și la vicilină existența a două componente (Y.Y.Hofman și I.A.Weintraub, 1960). Din determinări cantitative ale aminoacizilor N-terminali la legumină și vicilină s-au calculat greutatea moleculară de 33 000 respectiv 58 000 (I.A.Weintraub și Y.Y.Hofman, 1961).

Aceste valori sînt mult mai mici decît cele obținute prin determinări directe, care au dat în cazul leguminei greutatea moleculară de 410 000 (B.P.Brand și P.Johnson, 1958).

Arachina din semințele de *Arachis hypogaea* este însoțită de o altă globulină, care a fost numită conarachină (W.E.F. Naismith și colab., 1958 ; J.M.Dechary și colab., 1961).

În cazul globulinelor din semințele de fasole s-a constatat chiar existența a trei componente diferite (E. Macovschi și V. Gheție, 1958).

După cum au arătat cercetările cu ajutorul microscopului electronic, moleculele de legumină au forma unor cilindri scurți cu diametrul și lungimea egală, de 85 Å (R.C.Valentine, 1959).

Micrografiile electronice ale suprafețelor cristalelor de edestină arată că moleculele au o formă aproximativ sferică, diametrul lor fiind de 80 Å (C.E.Hall, 1949).

În semințele oleaginoaselor se găsesc : amandina, în migdale, arachina, în semințele de *Arachis hypogaea*, conglutina, în semințele de lupin, corilina, în alune, edestina, în semințele de cînepă și boabele de grîu, excelsina, în semințele de *Bertholletia sativa*, globulina, în semințele de bumbac și de dovleac, juglansina, în semințele de *Juglans regia*.

Aceste globuline se obțin destul de ușor în stare cristalină din soluții de NaCl. Excelsina se găsește sub formă cristalină chiar în semințele de *Bertholletia sativa*. Edestina formează cu acizii și bazele săruri cristaline, care se deosebesc de cristalele de edestina prin aceea că sînt solubile în apă.

În cantitate mică se găsesc globuline și în semințele de cereale, alături de gluteline, prolamine și albumine. Ceva mai bogate în globuline sînt semințele de ovăz.

Au mai fost izolate globuline și din alte plante, ca de exemplu tuberina din cartofi, ipomocina din *Ipomoea batatas*, apoi din spanac, tomate, diferite ciuperci etc. (T.B.Osborne, 1924; A.Belozerski și colab., 1934; A.Bickel și A.Parlow, 1940; J.Levitt, 1946; S.G.Wildman și J.Bonner, 1946; H.Fink și colab., 1942, 1945, 1947; ș.a.).

Din tabela 25 în care este dat conținutul în aminoacizi ai principalelor globuline vegetale, se vede că acestea se caracterizează printr-un conținut ridicat în acid glutamic și multe din ele și în arginină.

Se constată de multe ori diferențe destul de mari în compoziția globulinelor provenite de la soiuri diferite.

Din latexul de *Hevea brasiliensis* a fost izolată și obținută în stare cristalină, o holoproteidă, numită heveina, care este probabil o globulină (B.L.Archer, 1960). Heveina conține 5% sulf și prezintă o greutate moleculară ~ 10 000.

În semințele multor plante au fost găsite holoproteide — probabil globuline — analoage seroglobulinelor umane numite crioproteide (A.B.Lerner și C.J.Watson, 1947), care precipită din extractele apoase prin răcirea acestora la +8 pînă la +4°C (D.Briggs și L.Mann, 1950; V.Gheție și L.Buzilă, 1962).

În regnul animal globulinele sînt de asemenea foarte răspîndite.

Globulinele se pot extrage din semințe și alte organe vegetale cu soluții diluate de săruri sau cîteodată chiar cu apa care solubilizează sărurile din plantă și prin aceasta totodată și globulinele. Separarea globulinelor în diferite fracțiuni se face pe baza solubilității diferite în soluții de săruri.

PROLAMINE. Prolaminele sînt holoproteide cu caracter acid, datorită conținutului ridicat în acid glutamic și prolină.

Prolaminele sînt insolubile în apă și de cele mai multe ori greu solubile în soluții de săruri. În prezența acizilor și a bazelor în concentrație mai mare ele formează săruri solubile în apă.

Caracteristic pentru prolamine este îndeosebi comportarea față de alcool de diferite concentrații. În alcool etilic 70% (50—80%), prolaminele sînt solubile, proprietate prin care se deosebesc de toate celelalte holoproteide. În alcool etilic absolut, ele sînt insolubile, se solvă în schimb

Tabela 25

Conținutul în aminoacizi ai principalelor globuline vegetale

Aminoacidul	Amandină	Arachină	Edestină	Fazeolină	Glicinină	Globuline din semințe de :						Legumină	
						Bumbac	Castraveți	Dovleci	Nuci de cocos	Pepeni verzi	Tutun	Fasole albă	Mazăre
Acid asparagic	5,5	5,00	12,0									4,0	5,3
Acid glutamic	23,1	17,0	20,7			17,0						16,3	17,0
Alanină	1,4		4,3									2,8	2,1
Arginină	12,2	14,5	16,7	6,0	7,9	14,7	15,8	16,2	16,7	17,9	16,1	4,6	11,7
Cisteină		} 1,3	0,5		0,3		} 1,1	} 1,1		} 1,1	} 1,1		
Cistină/2			0,9		1,2								
Fenilalanină	2,5	6,2	5,5	8,0	5,8	8,1	6,5	7,2	5,1	7,7	5,7	2,0	3,8
Glicocol	0,5	1,8	3,5		3,6							1,0	0,4
Hidroxiprolină													
Histidină	1,9	2,0	2,7	2,2	2,0	3,4	2,3	2,2	1,5	2,2	2,2	1,1	2,4
Leucină		7,2	4,7	10,5	8,1	7,1	9,1	8,0	7,2	7,5	10,5	8,2	8,0
Izoleucină	4,5	4,4	7,5	6,7	5,8	4,2	4,9	4,6	4,4	4,7	5,3	—	—
Lisină	0,7	2,7	2,4	7,2	6,9	4,2	2,9	2,8	4,4	2,9	1,6	5,1	5,0
Metionină	—	0,6	2,4		2,6		2,5	2,3		2,8	2,2		
Serină	—	3,5	6,3									—	0,5
Prolină	2,4		4,3									2,3	3,2
Tirosină	1,1	5,1	3,8		3,7		4,6	4,4		4,6	4,1	2,8	1,6
Treonină		2,6	3,9	4,2	3,0	4,0	3,6	2,6	4,1	3,0	4,2		
Triptofan		0,6	1,5				1,9	1,7		1,9	1,5		
Valină	0,2	5,9	6,1	6,0	4,6	6,1	7,0	6,5	5,9	6,4	6,7	1,0	

în alți alcooli, ca alcoolii metilic, propilic, benzilic, de asemenea în fenol și glicerol. O excepție constituie comportarea zeinei din porumb, care se solvă în alcool 96%.

Solubilitatea prolaminelor în alcool etilic diluat se datorește conținutului ridicat în prolină și glutamină.

În cantitate mai mare prolaminele se găsesc în semințele de cereale, în multe cazuri asociate cu gluteline (B. Soverborn, 1944; K.Lang și H. D.Cremer, 1949; ș.a.).

Existența prolaminelor în semințele gramineelor pare a fi caracteristica biochimică a acestei familii, întrucât ele nu au fost găsite în alte plante și lipsesc din regnul animal.

Cele mai bine studiate prolamine sînt: avenina din boabele de ovăz, cafirina din semințele de sorg, gliadina din boabele de grâu și de secară, hordeina și binina din boabele de orz, zeina din boabele de porumb. Orezul nu conține prolamine.

Diferitele prolamine nu au o constituție unitară, ci sînt formate din fracțiuni cu structură foarte apropiată. Astfel gliadina și zeina pot fi fracționate fiecare în trei componente care se deosebesc prin greutatea moleculară, conținutul în C și N, solubilitate și activitate optică.

Rotăția specifică a unei soluții de gliadină globală este $[\alpha]_D = -90^\circ$, iar a unei soluții de zeină în alcool 90% $[\alpha]_D = -28^\circ$.

Prolaminele sînt mai rezistente față de diferiți agenți decît globulinele. Gliadina rezistă chiar la fierbere în soluție alcoolică, este însă denaturată la fierbere cu apă.

Gliadina și zeina prezintă în moleculă numeroase grupări liofile, datorită cărora pot forma combinații moleculare cu lipidele (lipoproteide) (P.A.Agatov, 1949).

Conținutul boabelor de cereale în prolamine este dat în tabela 26.

Tabela 26

Conținutul boabelor de cereale în prolamine

Boabe	Prolamine %	Boabe	Prolamine %
Grâu	6—8	Ovăz	1,25
Orez	cantități mici	Porumb	5
Orz	3—4	Secară	4

Gliadina din grâu constituie 50—60% din conținutul total în proteide al boabelor, restul fiind format dintr-o glutelină numită glutenină (25%), din edestină (10—20%) și leucozină (2—3%). Gliadina constituie împreună cu glutenina amestecul din holoproteide numit gluten, care va fi tratat mai jos, după descrierea glutelinelor.

Prin aplicarea metodei cu fluordinitrobenzen s-a găsit că gliadina conține resturi N-terminale cu acid glutamic, treonină, fenilalanină și leucină (M.S.Reznichenko și colab., 1958).

Ca și în cazul altor holoproteide vegetale s-a constatat că și prolaminele sînt neomogene (L.Krejci și Th.Svedberg, 1945; M.J.Blish, 1945; M.Barmore, 1947).

Conținutul în aminoacizi al prolaminelor din semințele de cereale se poate vedea în tabela 27.

Tabela 27

Conținutul în aminoacizi al unor prolamine din semințe de cereale, % din substanța uscată

Aminoacizi	Avenină	Gliadină	Hordelnă	Zeină	Cafirină
Acid asparagic	4,0	1,3—1,4	1,3	1,8—4,6	2,3
Acid glutamic	18,4	45,7—46,0	43,2	26,9—31,30	21,2
Alanină	2,5	2,1—2,5	1,8	9,8—10,5	8,7
Arginină		2,7—3,2	0,9	1,6—1,95	1,6
Cisteină		} 2,3—2,6	2,5	0,74—0,8	0,6
Cistină/2					
Fenilalanină	3,2	2,5—6,4	5,0	7,3—7,6	2,3
Glicocol	1,0	1,0	0	0	0
Hidroxiprolină		—		0,8	
Histidină		1,8—2,1	0,7	0,76—1,3	1,1
Leucină	15,0	} 11,9	} 7,0	21,1—25,0	15,4
Izoleucină					
Lisină		0,6—0,7	0	0—0,21	1,0
Metionină		1,7—2,3		1,4—2,4	
Serină		0,1—4,9		1,0	
Prolină	5,4	13,2—13,6	13,7	9,0—10,5	7,8
Tirosină	1,5	3,1—3,2	1,7	5,9	5,5
Treonină		2,1—3,0		2,62	
Triptofan		0,9—6,6	1,6	0,03—0,2	0,9
Valină	1,0	3,0	1,4	1,9—3,98	4,3

Valorile găsite de diferiți autori în semințe de proveniență diferită, de multe ori fără indicații asupra soiului cercetat, variază la unii aminoacizi în limite relativ largi (A.G.Mc Calla și N. Grålen, 1942; M.J.Horn și colab., 1950; N.P.Kosmina și V.L.Kretovici, 1951; V.L.Kolesov și M.S.Reznichenko, 1956).

Se observă că prolaminele sînt sărace în lisină și cele mai multe și în triptofan, doi aminoacizi indispensabili în alimentația omului și a animalelor superioare. În unele prolamine, cum este zeina, lisina lipsește complet, iar triptofanul nu se găsește decît în cantitate foarte mică. Cum zeina este cea mai importantă proteidă din boabele de porumb, o alimentație a omului și a animalelor bazată exclusiv pe porumb duce la tulburări în metabolism și la degenerări care sînt agravate și din cauza conținutului insuficient al boabelor de porumb în unele vitamine, cum este în primul rînd vitamina PP (niacina).

Acizii dicarboxilici, asparagic și glutamic, se găsesc în prolamine de cele mai multe ori sub formă de asparagină și glutamină.

În prolaminele din semințele *Pyrum arvense*, numite pireină s-au găsit toți aminoacizii esențiali, cu excepția triptofanului (V. M. Kolesov, 1957).

Prolaminele se extrag din boabele de cereale cu alcool 70% (zeina cu alcool 80–90%), extractele alcoolice se concentrează în vid și se precipită prolaminele cu soluții diluate de NaCl.

Conținutul în aminoacizi al gliadinei și al celorlalte proteide din boabele de grâu variază mult în funcție de soiul de grâu și de condițiile agroclimatice (N.M.Sisakian și L.S.Markosian, 1959). S-a constatat că în urma iradierii cu radiații γ a semințelor de grâu umede are loc o scindare a aminoacizilor terminali din lanțul polipeptidic al gliadinei (M. S. Resnicenko și colab., 1963).

GLUTELINE. Ca și prolaminele, glutelinele au caracter acid. Ele sînt insolubile în apă, alcool și soluții de săruri, se solvă însă în soluții diluate de alcalii, din care pot fi precipitate prin acidulare slabă.

Glutelinele însoțesc prolaminele în semințele cerealelor și se găsesc și în alte organe vegetale, îndeosebi în citoplasma frunzelor verzi (A.C. Chibnall și colab., 1924/25, 1932/33).

Cele mai bine studiate gluteline sînt : glutenina din boabele de grâu, orizenina (sau orizeina) din boabele de orez.

Glutenina este ușor denaturată sub acțiunea alcoolului și a căldurii.

Conținutul în aminoacizi al gluteninei și orizeninei este dat în tabela 28.

Tabela 28
Conținutul în aminoacizi al unor gluteline, % în substanță uscată

Aminoacizi	Glutenină	Orizenină	Gluten
Acid asparagic	2,1	0,25	
Acid glutamic	27,2	33,8	36,0
Alanină	4,4	1,3	5,5
Arginină	4,7	2,2	4,3
Cisteină			
Cistină/2	1,7		1,9
Fenilalanină	2,0	2,7	2,0
Glicocol	1,0	0,13	
Hidroxiprolină	—		
Histidină	1,8	0,4	2,4
Leucină	} 6,0	} 6,3	} 6,0
Izoleucină			
Lisina	1,9		2,1
Metionină	—		3,3
Serină	0,7	0,06	
Prolină	4,4	9,8	11,0
Tirosină	5,1	1,2	4,2
Treonină	—		2,5
Triptofan	1,8		1,1
Valină	1,0		3,0

Glutelina din boabele de orz a putut fi fracționată prin electroforeză în 5 componente care se deosebesc prin conținutul în aminoacizi (E. Waldschmidt-Leitz și colab., 1961).

Orizenina este însoțită în boabele de orez numai de cantități mici de albumine, globuline și prolamine (T.B.Osborne, 1910).

Conținutul mic în prolamine constituie motivul pentru care din făina pe orez nu se poate obține aluat, respectiv pâine.

Orizenina din orezul comun (*Oryza sativa utilisima*), numită α -orizenina, are un caracter mai puțin acid decât β -orizenina, din orezul cleios (*Oriza sativa glutinosa*).

Separarea diferitelor holoproteide este o operație destul de dificilă, ceea ce explică datele de multe ori puțin concordante care se găsesc în literatură asupra conținutului semințelor de cereale în diferitele grupe de holoproteide.

În tabela 29 sînt prezentate date mai recente asupra compoziției procentuale în albumine, globuline, prolamine și gluteline a semințelor de cereale.

Tabela 29
Conținutul în holoproteide al semințelor de cereale

Semințe	Proteide totale % în semințele uscate	Diferite holoproteide în % din totalul proteidelor			
		Albumine	Globuline	Prolamine	Gluteline
Grâu comun	10—15	3—5	6—10	40—50	30—40
Grâu dur	12—18	f. puțin	f. puțin	mult	f. mult
Secară	9—14	5—10	5—10	30—50	30—50
Orz	10—16	3—4	10—20	35—45	35—45
Ovăz	8—14	1	~80	10—15	~5
Orez	8—10	urme	2—8	1—5	85—90
Porumb	7—13	0	5—6	50—55	30—45
Sorg	9—13	f. puțin	f. puțin	>60	mult

În decursul coacerii boabelor de *Vicia faba* are loc o sporire a globulinelor și o diminuare a glutelinelor. Raportul legumină : vicilină crește în decursul coacerii (V. G. Klimenko și A. D. Beresovikov, 1963).

Prin gluten se înțelege amestecul format în primul rînd din gliadină 40—50 % și glutenină 25—40 % care se izolează din făina de grâu prin spălare cu apă. Acest procedeu de izolare a glutenului a fost aplicat pentru prima dată de către A. A. Beccari în 1728.

Proteidele din gluten conferă făinii de grâu proprietatea de a forma cu apa un aluat care reține într-un mod caracteristic bioxidul de carbon format în timpul dospirii, dînd pîinii structură poroasă.

Glutenul proaspăt obținut din făină sub forma unei mase elastice și lipicioase, conține 2/3 apă, care se pierde la uscare în vid. Dacă temperatura la care se face uscarea nu trece de 40°C glutenul redobîndește prin hidratare proprietățile fizice dinainte de uscare. Dacă uscarea se face la aer și nu în vid denaturarea este profundă.

Proprietățile fizice ale glutenului se modifică sub acțiunea unor substanțe reducătoare, cum sînt cistaina și acidul ascorbic (N.I. Dalenko și V. L. Kretovici, 1957) și a radiațiilor γ (M. Douguchi și colab., 1959).

Glutenul conține pe lângă gliadină și glutenină încă o serie de alte substanțe. Compoziția glutenului variază destul de mult după originea făinii de grâu. După V. S. Smirnova (1938) glutenul uscat conține :

Gliadină	43,02 %	Glucide simple	2,13 %
Glutenină	39,10 %	Amidon	6,45 %
Albumine	} 4,41 %	Celuloză	1—2 %
Globuline		Lipide	2,80 %
		Cenușă	1,0—1,5 %

În alte probe de gluten au fost găsite

Gliadină + glutenină	72—81 %	Lipide	7 —12 %
Glucide	5—19 %	Cenușă	0,6— 0,9 %

Raportul cantitativ între gliadină și glutenină determină în mare măsură elasticitatea glutenului și prin aceasta proprietățile de panificație ale făinii.

Conținutul în aminoacizi al glutenului se poate vedea din tabela 28. Se remarcă conținutul ridicat în acid glutamic și prolină. Conținutul relativ mic în triptofan și lizină determină valoarea nutritivă limitată a glutenului.

Deoarece gliadina și glutenina se pot fracționa ca și majoritatea celorlalte holoproteide în componente care se deosebesc prin proprietățile lor fizico-chimice, fracțiunea proteică a glutenului este în realitate mai puțin omogenă decât apare dacă este considerat ca un amestec din numai două componente.

Este probabil că în special glutenina să nu reprezinte o fracțiune proteică nativă, ci un produs de denaturare apărut în decursul operațiilor de separare a gliadinei de glutenina ce se obține prin solubilizarea gliadinei în alcool 70%. Încercări sistematice de fracționare a glutenului, între altele prin aplicarea metodei electroforezei, au scos în evidență compoziția foarte neomogenă a glutenului, format probabil din proteide cu proprietăți progresiv diferite (A.G.Mc Calla și N.Gralen, 1942; G.W. Schwert și colab., 1946).

Rezultatele experimentale de care dispunem astăzi nu permit încă o precizare privind fracțiunile proteice native din boabele de grâu și în general din semințele de cereale și din multe alte organe vegetale. În ceea ce privește glutenul, separarea lui în fracțiunile principale formate din gliadină și glutenină poate fi menținută încă din considerente practice.

Pentru gliadina obținută din gluten s-a găsit greutatea moleculară de 25 000 (J.Holme și D.R.Briggs, 1961).

În gluten a fost găsit un exces de grupări disulfidice S—S față de grupări —SH datorită oxidării celor din urmă în decursul operațiilor de izolare și păstrare a glutenului (A.I.Agatova și N.I.Proskuriakov, 1962).

Datorită conținutului mare în acid glutamic, făina de grâu, respectiv glutenul, sînt folosite pentru prepararea industrială a acidului glutamic și a glutamatului de sodiu.

HISTONE. Prin histone se înțeleg holoproteide cu caracter slab bazic, caracterizate printr-un conținut ridicat în arginină.

Histonele tipice conțin histidină și lizină în cantitate mai mare.

Histonele se găsesc în organisme vii, de obicei asociate cu acizi nucleici, constituind heteroproteide, numite nucleoproteide. Sub această formă histonele sînt răspîndite în regnul animal. Existența lor în regnul vegetal este încă în discuție. Histone tipice nu au fost încă identificate pînă în prezent în plante, dar existența în regnul vegetal a unor holoproteide înrudite cu histonele tipice este certă. Fracțiunea proteică a

nucleoproteidelor din virusurile fitopatogene (v. p. 314) este constituită din holoproteide cu conținut ridicat în arginină, care se pot încadra în familia histonelor. Holoproteidele virusurilor fitopatogene se deosebesc de histonele tipice din regnul animal prin conținutul lor mic în histidină și lizină.

Histonele se solvă ușor în apă acidulată cu H_2SO_4 . Din soluție ele precipită la adăugare de NH_3 .

Proteide pronunțat bazice, cum sînt protaminele din regnul animal, nu au fost găsite în regnul vegetal.

HETEROPROTEIDE

Prin heteroproteide se înțeleg, după cum s-a arătat la clasificarea proteidelor, proteidele compuse formate dintr-o holoproteidă și gruparea prostetică neproteică. Gruparea prostetică poate fi o substanță simplă sau o substanță cu structură complexă. Legătura proteidă — grupare prostetică se face în unele cazuri prin valențe principale, în alte cazuri prin valențe secundare.

În diferite organe vegetale se întîlnesc deseori asocieri între proteide și alte substanțe în care componentele nu sînt legate prin legături chimice principale sau secundare. Proteidele sînt în acest caz impurificate, prin adsorbție, cu alte substanțe și nu constituie heteroproteide propriu-zise.

În anumite cazuri este greu de stabilit dacă legătura dintre proteide și alte substanțe este asigurată prin valențe secundare, ca de exemplu prin punți de hidrogen sau numai prin adsorbție. Astfel se găsesc de exemplu menționate în literatura mai veche substanțe numite fosfoproteide vegetale, extrase din semințe, care au fost comparate cu fosfoproteidele de origine animală cum sînt caseina și vitelina. Cercetări mai exacte au dovedit însă că în cazul substanțelor izolate din semințe este vorba de proteide impurificate cu fosfați sau cu fosfoaminolipide, care se separă greu de proteidă.

O tendință pronunțată de a da combinații cu alte substanțe cum sînt lipidele, acizii nucleici, pigmentii, glucidele și substanțele minerale manifestă proteidele din plastide (M.M.Sisakian, 1956).

CROMOPROTEIDELE. În toate organele plantelor se găsesc heteroproteide, numite cromoproteide, a căror grupare prostetică este un pigment legat chimic de o holoproteidă. Pigmentii din frunzele plantelor sînt în cea mai mare parte asociați cu proteide și de multe ori și cu lipide. Unii cercetători numesc aceste combinații holocrome (J.Schmith, 1956).

Cea mai importantă cromoproteidă vegetală este cloroglobina sau cloroplastina. În cloroplaste pigmentul de culoare verde, numit clorofilă, care este descris în capitolul porfirine, se găsește legat de o holoproteidă, constituind deci o cromoproteidă.

Existența unui complex proteidă-clorofilă în cloroplaste a fost pusă în discuție pentru prima dată de I.Reinke (1884).

Ideea a fost reluată mai târziu de F.Schwarz (1906) și de M. Tvet (1908) care au propus pentru complexul proteidă-clorofilă numele de cloroplastină sau cloroglobină. Cromoproteida a fost izolată pentru prima dată de N.W.Lubimenko (1921) din frunzele de *Aspidistra eleator* (Liliacee din Japonia), sub formă de soluție apoasă de culoare intens verde. A. Stoll (1936) definește clorofila ca grupare prostetică a unei heteroproteide, comparînd rolul clorofilei cu cel al agonului enzimelor. Cloroglobina a fost obținută pentru prima dată în stare cristalină de S.Takashima (1952) prin tratarea unei suspensii de grana de trifoi în α -picolină cu dioxan.

Pentru fracțiunea proteică a cloroglobinei cristalizate a fost găsită greutatea moleculară de 19 200.

Imaginile obținute cu microscopul electronic arată că în cloroplaste cloroglobina se găsește sub formă de granule.

Existența clorofilei sub formă de cloroglobină în cloroplaste explică de ce clorofila nu poate fi extrasă din frunze sau suspensii de cloroplaste cu solvenți nemiscibili cu apă, decît în cazul cînd un tratament prealabil a cauzat desfacerea legăturii proteidă-clorofilă. Existența complexului proteidă-clorofilă explică de asemenea diferențele de comportare ale clorofilei din frunze față de clorofila izolată, cum sînt rezistența mare la lumină a clorofilei în frunze, față de sensibilitatea ei în soluție, și diferențele mici ce există între spectrele de absorbție și între intensitatea de fluorescență a celor două forme de clorofilă.

Cloroglobina precipită din soluție la adăugare de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Punctul izoelectric al soluțiilor de cloroglobină este situat între pH 4,5—5. La temperaturi joase (2—3°C) și la pH 7,2—7,4 soluțiile de cloroglobină se pot păstra timp îndelungat fără alterare.

Pentru complexul proteidă-clorofilă au fost găsite greutăți moleculare între 265 000 și 500 000 (E.L.Smith și E.G.Pickels, 1941).

Natura legăturii dintre proteidă și clorofilă în cloroglobină nu poate fi încă precizată. E.S.Smith (1941) a arătat că la extragerea din frunze a complexului proteidă-clorofilă cu dodecilsulfonat de sodiu se elimină magneziul fără ca complexul să fie distrus, ceea ce ar denota că la stabilirea legăturii dintre clorofilă și proteidă nu participă magneziul.

Din comportarea complexului proteidă-clorofilă în electroforeza pe hîrtie, cînd are loc o migrare anodică a proteidei dar nu și a clorofilei, s-ar părea că legătura între proteidă și clorofilă este slabă (D.R. Anderson și colab., 1954).

Holoproteida din cloroglobină este ușor denaturată. Compoziția ei în aminoacizi este încă necunoscută. Punctul izoelectric nu poate fi determinat experimental din cauza denaturării care are loc în soluții mai acide, de pH 4,5; prin metode indirecte s-a apreciat că el s-ar găsi în jur de pH 3,9 (M.M. Fishman și L.S. Moyer, 1942).

Analiza mai exactă a complexului proteidă-clorofilă din cloroplaste a arătat că el nu este constituit numai din holoproteidă și clorofilă. Dacă se tratează o soluție apoasă de cloroglobină cu NaCl și se extrage apoi cu

eter, acesta extrage nu numai clorofila ci și lipide și carotinoide, în primul rând β -carotină și xantofile (C.L. Comar, 1942).

Compoziția medie a cloroglobinei este următoarea :

holoproteidă	69 %	clorofilă (a + b)	7,5 %
lipide	22 %	carotinoide	0,5 %

Această compoziție arată că cloroglobina este de fapt o clorofil-lipoproteidă. Din frunzele de spanac, tutun, trifoi etc., au fost izolate în timpul din urmă clorofil-lipoproteide, sub formă de cristale verzi grupate în rozetă. Aceste clorofil-lipoproteide se pot separa cromatografic în două componente, una verde-albăstruie, care conține clorofilă *a* și una galben-verzuie, conținând clorofilă *b* (J.Chiba, 1955).

Complexul clorofilproteidic înglobează probabil și acizi ribonucleici (K.B.Serebrovskaia și A.N.Oparin, 1960). În formarea și stabilitatea complexului clorofil-lipoproteic joacă un rol microelementele (E.A.Solovieva și N.A.Makarova, 1960).

Cloroplastele din frunzele de spanac conțin aproximativ 1 g clorofil-lipoproteide la 1 kg frunze (E.Chargaff, 1946). S-a emis ipoteza că în cloroplaste moleculele de clorofilă ar forma un strat monomolecular între două faze, inelele porfirinice fiind orientate spre faza proteică, iar resturile de fitol spre faza lipidică (J.J.Walkin și F.A.Schwartz, 1953).

Din plantule de fasole crescute la întuneric a fost izolată de J.Smith (1956) o combinație formată din proteidă și protoclorofila pe care autorul o numește protoclorofilholocrom. Dacă plantulele sînt expuse la lumină protoclorofilholocromul trece în cloroglobină.

Compoziția cloroglobinei arătată mai sus indică că în organele verzi ale plantelor se găsesc și asociații între proteide și carotinoide. Acestea nu par a fi însă cromoproteide propriu-zise, ci produși de adsorbție.

Proteidele din cloroplaste, constituind 40—50 % din materia uscată, nu sînt constituite exclusiv din cloroglobină. Există indicații că s-ar găsi în cloroplaste și nucleoproteide în cantitate mică, cît și hemoproteide similare citocromului *c* pe care R. Hill (1951) le numește citocromi *f*. (v. p. 661).

Recent s-a găsit că complexul de substanțe din cloroplaste care include și cloroglobină este un sistem redox cu un potențial $\epsilon'_0 = +0,43$ la pH 7. Se bănuiește că acest complex redox ar juca un rol fundamental la transmiterea energiei luminoase în procesul de fotosinteză (B.Kok, 1961).

În nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor în care activează bacteriile fixatoare de azot atmosferic (*Rhizobium*), a fost găsit de către H.Kubo (1939), o cromoproteidă de culoare roșie, numită **leghemoglobină** în care gruparea prostetică este ca și în cazul hemoglobinei, o porfirină cu fier (v. p. 538).

Structura leghemoglobinei este (D.Keilin și Y.L.Wang, 1945) asemănătoare hemoglobinei din sîngele vertebratelor. Ea aparține deci grupului eritrocruorinelor, după cum sînt denumite hemoglobinele din sîngele nevertebratelor.

Leghemoglobina apare în citoplasma celulelor rădăcinilor, în exteriorul bacteriilor active, într-un proces de simbioză. Rolul mai exact pe care îl joacă bacteriile în formarea cromoproteidei nu este cunoscut.

Conținutul nodozităților în leghemoglobină variază între 0,25 și 1 mg pentru 1 g substanță proaspătă (F.G.Smith și colab., 1949). Leghemoglobina din nodozitățile de soia conține 3,2 — 3,6% hemină (H.N.Little, 1949).

Din nodozitățile de pe rădăcinile de soia leghemoglobina a fost obținută în stare cristalină (N.Ellfolk, 1959).

În nodozitățile de pe rădăcinile de *Lespedeza stipulacea Maxim* au fost găsite hemoproteide asemănătoare cu cele izolate din nodozitățile de pe rădăcinile de soia, de care se deosebesc totuși prin stabilitate mai mare față de alcalii (E.Thorogoad, 1962).

Leghemoglobina cristalină poate fi separată prin electroforeză în două componente. Frațiunea care migrează mai repede conține ~0,35% Fe corespunzător la 1 hem pro mol. Punctul izoelectric este situat la pH 4,4 iar greutatea moleculară este de 17 000. Componenta care migrează mai încet conține 0,29% Fe (N.Ellfolk și A.I.Virtanen, 1950; E. Thorogoad, 1957; N.Ellfolk, 1960). Pentru două din aceste componente obținute în stare cristalină s-au găsit prin aplicarea metodei sedimentării și a difuziunii greutatea moleculară de 15 400 și 16 700 (N.Ellfolk, 1960). Prin analiză cromatografică au fost identificați în cele două componente cristaline următorii aminoacizi :

acid asparagic	glicocol	prolină
acid glutamic	histidină	serină
alanină	izoleucină	tirosină
arginină	leucină	treonină
fenilalanină	lisină	valină

În hidrolizatele enzimatică ale celor două componente cristaline, obținute cu ajutorul tripsinei, au fost găsite peptide diferite (N.Ellfolk, 1962).

Globina din leghemoglobină se deosebește de proteidele altor hemoproteide prin conținutul mic în histidină și absența metioninei și cisteinei.

S-a ajuns la concluzia că la leghemoglobina cristalizată gruparea prostetică este fixată la suprafața globinei (N.Ellfolk, 1961).

Leghemoglobina extrasă din nodozități se autooxidează repede în metleghemoglobină, brună, cu fier trivalent (p. 540).

Methemoglobina obținută prin autooxidarea leghemoglobinei prezintă o bandă de absorbție caracteristică în roșu la 626 mμ, pe când la methemoglobina obținută din hemoglobina din sânge banda se situează la 630 mμ.

După unele indicații s-ar părea că leghemoglobina din nodozitățile leguminoaselor ar fi un amestec format din leghemoglobină roșie, metleghemoglobină brună și legchologlobină verde, care s-ar transforma ușor unele într-altele (A.I.Virtanen și colab., 1946—1949). Prezența methe-

moglobinei în nodozități nu a putut fi însă confirmată (D. Keilin și J. D. Smith, 1947).

Pentru greutatea moleculară a leghemoglobinei s-au calculat valori de circa 17 000 (N. Ellfolk și A. I. Virtanen, 1952).

Dacă activitatea bacteriilor fixatoare de azot încetează sau este perturbată din cauza unor condiții fiziologice nefavorabile, hemina din leghemoglobină este transformată prin deschiderea ciclului porfirinic într-un pigment verde asemănător pigmentului biliar biliverdina (A. I. Virtanen, 1946).

Cantitatea de azot atmosferic fixată în nodozități este cu atât mai mare cu cât conținutul lor în leghemoglobină este mai ridicat, dar rolul jucat de leghemoglobină în acest proces nu este încă cunoscut cu precizie. Se pare că leghemoglobina determină transformarea hidroxilaminei din nodozități (A. I. Virtanen și colab., 1954).

Hemoproteide asemănătoare leghemoglobinei au fost găsite și în nodozitățile de pe rădăcinile unor plante, care nu fac parte din leguminoase, cum sînt *Alnus glutinosa*, *Myrica gale*, *Encephalartos altensteinii* și *Podocarpus neriifolia* (K. Egle și H. Munding, 1951). Spre deosebire de leghemoglobină aceste hemoproteide nu se pot extrage cu apă (H. E. Davenport, 1960).

Din bacteriile fixatoare de azot a fost izolată o proteidă cu fier, numită feredoxină, care participă la transformarea azotului atmosferic în amoniac. Feredoxina a fost găsită și în alte microorganisme, ca de exemplu în *Clostridium pasteurianum* unde joacă rol în reducerea trifosfopiridin-nucleotidei (R. C. Valentin și colab., 1962).

Alte cromoproteide conținînd metale. În *Chlorella ellipsoidea* a fost găsită o cromoproteidă conținînd cupru, cu structură încă nelămurită (S. Katoh, 1960).

Din microorganismele *Bordetella* sp. a fost izolată o proteidă albastră, numită azurină, solubilă în apă, cu greutatea moleculară 14600, care conține 1 Cu pro mol. Proteide albastre similare se găsesc și în alte microorganisme, ca *Alcaligines* sp. și *Pseudomonas* sp. (J. W. Sutherland și J. F. Wilkinson, 1962).

Cromoproteide cu funcție de enzime. În plante sînt foarte răspîndite o serie de cromoproteide care îndeplinesc funcția de enzime. Gruparea prostetică a acestor cromoproteide este în unele cazuri ca în cel al citrocromilor, catalazei, peroxidazei etc. o hemină, deci o substanță cu o structură porfirinică, în altele un pigment de altă natură. Aceste cromoproteide sînt tratate în cazul enzimelor cu structură heteroproteică (v. p. 620).

Ficoeritrine și ficociane. În cromatoforele algelor roșii și albastre-verzui, *Rhodophyceae* și *Cyanophyceae* există pe lîngă cloroglobină și alte cromoproteide de culoare roșie și albastră, denumite ficoeritrine și ficociane (ficocianine).

Aceste cromoproteide au fost izolate pentru prima dată de către H. Kylin (1910). Structura lor a fost lămurită în mare parte de R. Lemberg (1930, 1933) care le-a separat într-o componentă proteică și un pigment, aparținînd grupului pigmentilor pirolici. Acești pigmenti care constituie

gruparea prostetică a ficoeritrinelor și ficocianelor au fost numiți ficobiline. Fiecare moleculă de cromoproteidă conține între 8 și 16 grupări prostetice.

Ficoeritrinele și ficocianele se extrag cel mai comod din algele *Porphyra tenera* sau *Tolypothrix tenuis* cu soluții diluate de săruri și se separă prin precipitare fracționată cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (T.Svedberg și T.Katsurai, 1929; F.T.Haxo și L.R.Blinks, 1950). Ficoeritrinele formează cristale roșii strălucitoare, iar ficocianele cristale albastre (A.Hattori și Y.Fujita, 1959).

Cele două cromoproteide se deosebesc prin spectrele de absorbție și de fluorescență (R.Lemberg și J.W.Legge, 1949; A.Hattori și Y.Fujita, 1959). Greutatea moleculară a ficoeritrinelor determinată cu ultracentrifuga a fost găsită a fi 290 000, iar aceea a ficocianelor 275 000.

Ficoeritrinele pot fi separate de ficociane prin electroforeză datorită faptului că punctele lor izoelectrice nu sînt identice, pH 4,25 la ficoeritrine și 4,5—4,76 la ficociane (H. Haglund și A. Tiselius, 1950). Pentru separarea celor două cromoproteide se poate face uz și de metoda cromatografică (A.A.Krasnovskii și colab., 1952).

Se pare că unele ficoeritrine, cum sînt cele din *Ceramium rubrum* conțin două ficobiline diferite (C.Öh Eocha și P.Ö.Čarra, 1961).

Obținerea în stare pură a grupării prostetice, adică a ficobilinelor, din ficoeritrine și ficociane este dificilă, separarea grupării prostetice necesitînd intervenția acizilor sau a alcaliilor mai concentrate la cald.

Ficobilinele sînt legate probabil prin grupările carboxilice de partea proteică. Asupra structurii ficobilinelor, v. p. 545.

Ficoeritrinele și ficocianele par a juca un rol important în procesul de fotosinteză din alge ca substanțe ce intervin în mecanismul de absorbție a luminii (T.W.Englemann, 1883/84; R.Emerson și C.M.Lewis, 1942; C.S.French și V.K.Young, 1952).

NUCLEOPROTEIDELE. Răspîndite în toate organele plantelor se găsesc heteroproteide de mare importanță fiziologică, numite nucleoproteide. În cantitate mai mare ele apar în nucleele celulare. Nucleoproteidele participă activ la fenomene vitale fundamentale. Frațiunea proteică a acestor heteroproteide este formată dintr-o holoproteidă, de cele mai multe ori cu caracter mai mult sau mai puțin bazic, iar gruparea prostetică este compusă din substanțe cu structură complexă, numite acizi nucleici. La construcția acizilor nucleici participă o pentoză și anume riboza sau desoxiriboza, o componentă cu ciclu pirimidinic sau purinic și acidul fosforic.

Întrucît acizii nucleici se găsesc în organismele vii nu numai sub formă de nucleoproteide, ci și liberi, cît și cuplați cu alte substanțe, îndeplinind roluri fiziologice diferite, ei sînt tratați într-un capitol special (p. 509).

Cu toate că nucleoproteidele îndeplinesc un rol fiziologic deosebit de important, există încă numeroase lacune în cunoștințele noastre asupra structurii nucleoproteidelor vegetale native și asupra poziției ocupate de ele în organizația celulară. Aceasta se datorește în primul rînd dificultăților care stau în calea izolării lor fără ca să se producă o denaturare.

Din studiul nucleoproteidelor din regnul animal se știe că acizii nucleici pot forma cu proteidele bazice cum sînt histonele și protaminele

combinații de tip salin. Astfel de combinații se obțin și *in vitro* când se aduce în contact o proteidă bazică cu acizi nucleici. De aceea este de multe ori greu de stabilit dacă complexul proteidă-acizi nucleici constituie sub această formă starea nativă sau se formează abia în decursul operațiilor de izolare din proteidele și acizii nucleici care se găsesc liberi în organismele vii. Complexul de tip salin poate fi separat în componente prin electroforeză (N.W.Pirie, 1950; E.Chargaff, 1953/54; R.Markham și D.J. Smith, 1954). Există însă și combinații ale acizilor nucleici cu proteide puțin bazice sau chiar neutre, în care componentii sînt legați prin valențe principale. Aceste combinații, mult mai stabile, nu se separă în componente prin electroforeză ci numai prin hidroliză. Ele constituie nucleoproteidele propriu-zise.

Asupra caracterului proteidelor din nucleoproteidele vegetale se cunoaște încă foarte puțin. Se pare că în nucleeele celulare există holoproteide cu caracter slab bazic, asemănătoare histonelor din regnul animal, care pot fixa acizii nucleici sub formă salină sau poate și prin valențe principale. În citoplasmă există probabil nucleoproteide formate din acizi nucleici și albumine sau globuline, deci cu participarea unor proteide cu caracter neutru sau chiar acid (A.N.Belozerski, 1936, 1948).

Au putut fi izolate nucleoproteide din diferite organe vegetale, ca de exemplu din polenul de *Pinus montana* (H.v.Euler și colab., 1948), mugurii ierburilor perene (G.I.Semenenko, 1952), frunzele multor plante (N.W.Pirie, 1950, N.L.Eggman și colab., 1953), floarea-soarelui (I.I.Gunar și colab., 1952) ș.a.

Nucleoproteide tipice și histone tipice au mai fost obținute din germeii nucilor de *Cedrus libani* (A.N.Belozerski și S.O.Urison, 1958).

Un caz special de nucleoproteide vegetale a căror structură a putut fi relativ bine definită, îl constituie virusurile fitopatogene. Acestea sînt tratate în continuare într-un subcapitol special.

Nucleoproteidele se diferențiază nu numai prin caracterul componentei proteice, ci și prin deosebiri în construcția acizilor nucleici. După cum este arătat mai pe larg la descrierea acizilor nucleici, aceștia se grupează în acizi nucleici care conțin D-riboză și acizi nucleici care conțin D-2-desoxiriboză. Unele nucleoproteide conțin acizi ribonucleici, altele conțin acizi desoxiribonucleici. Nucleoproteidele cu riboză, se găsesc atît în nucleeele celulare cît și în citoplasmă. Nucleoproteidele cu desoxiriboză constituie componentii principali ai cromosomilor și ai genelor și joacă un rol important în transmiterea caracterelor ereditare.

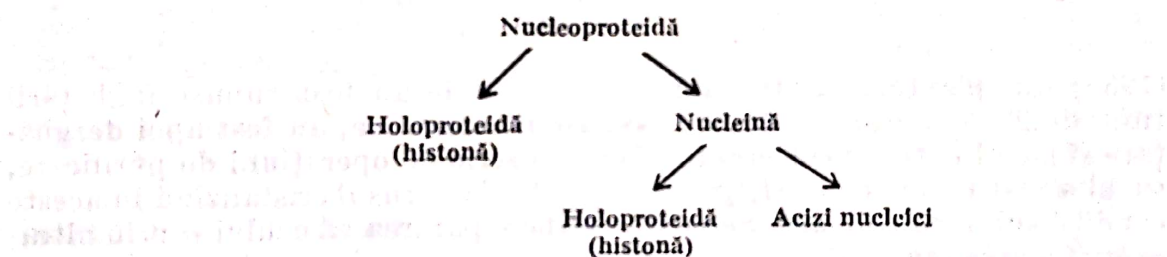
În stroma cloroplastelor se găsesc nucleoproteide cu acizi ribonucleici, iar în grana se găsesc nucleoproteide cu acizi ribonucleici și desoxiribonucleici (H. Metzner, 1952). Ribonucleoproteide din citoplasmă, numite ribozomi, intervin în biosinteza proteidelor. Ribozomii sînt constituiți din fracțiuni cu greutate moleculară diferită, a căror constantă de sedimentare variază între 30 și 80 S (H.K. Schachman și colab., 1952; M.L. Petermann și M.G. Hamilton, 1957; E.T. Bolton și colab., 1958; A. Tissières și colab., 1958/59; C.G.Kurland, 1960; H.E. Huxley și G. Zubay, 1960; H. Lanfrom și E.R. Glovacki, 1962).

Forma particulelor de nucleoproteide este încă necunoscută. La suprafața complexului se găsesc numeroase grupări —SH active. Nucleoproteidele prezintă ca și acizii nucleici, un maxim de absorbție în ultraviolet situat la 2600 Å, care se datorește prezenței pirimidinelor și purinelor în gruparea prostetică.

Din țesuturile vegetale nucleoproteidele se pot extrage cu soluții de săruri. Chiar în aceste condiții blinde de extragere, se produc însă de cele mai multe ori denaturări. Nucleoproteidele cu caracter de sare se pot extrage cu soluții diluate de alcalii. La tratarea acestor extracte cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ precipită acizii nucleici pe când proteida cu caracter bazic rămâne în soluție.

Mai nou a fost recomandată separarea acizilor nucleici de fracțiunea proteică prin electroforeză în contracurent (R. Eliasson și colab., 1961).

Nucleoproteidele tipice, cu legături mai strânse între proteidă și acizii nucleici, se pot hidroliza cu acizi, baze sau enzimatic. Nu există încă studii mai exacte asupra produșilor de hidroliză ai nucleoproteidelor vegetale. Este probabil că prin hidroliza menajată se obține ca și în cazul nucleoproteidelor animale, mai întâi scindarea într-o holoproteidă și în complexul numit nucleină, care se hidrolizează mai departe în holoproteidă și acizi nucleici



Țesuturile vegetale sînt relativ bogate în nucleoproteide. Din 1 kg frunze proaspete pot fi extrase cîteva sute de mg nucleoproteide mai mult sau mai puțin tipice. Se pare că nucleoproteidele se găsesc în cantitate mică și în cloroplaste. Există indicații că în țesuturile vegetale nucleoproteidele ar fi de multe ori asociate cu lipide.

În membrana citoplasmatică de *Micrococcus lysodeicticus* au fost găsite nucleoproteide conținînd flavinenzime (N. S. Gel'man și colab., 1962).

S-a constatat îndeosebi la pomii fructiferi o scădere a conținutului în acizi nucleici din muguri la trecerea în stare de repaus și o creștere după terminarea acestei perioade (E. J. Barskaia și E. Z. Oknina, 1960).

Nucleoproteidele joacă un rol important în procesele fiziologice fundamentale cum sînt diviziunea celulară, sinteza proteidelor și transmiterea caracterelor ereditare. Se crede că nucleoproteidele ar participa și la fixarea bioxidului de carbon în procesul de fotosinteză (L. A. Nezgovorova, 1960). Ribonucleoproteidele izolate din mazăre încolțită au fost folosite în cercetări asupra sintezei proteidelor din aminoacizi în prezență de acid adenozintrifosforic (I. D. Raacke, 1961).

Virusuri fitopatogene. Virusurile plantelor (fitopatogene) sînt cele mai simple virusuri, majoritatea fiind constituite numai sau aproape numai din nucleoproteide. Ele au proprietatea de a se înmulți, dar numai în interiorul plantei gazde.

Cercetările moderne cu radiații X, cu microscopul electronic și metode analitice moderne au lămurit în mare măsură structura fizică și chimică a virusurilor fitopatogene. Cel mai bine studiat este virusul mozaicului tutunului. Acest virus a fost obținut în stare cristalină de W. M. Stanley

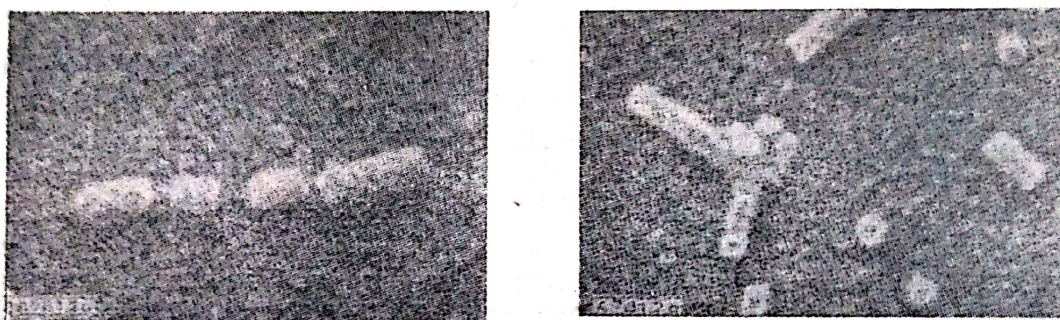


Fig. 11. — Electronografia unor bastonașe de virus.

(1935) din plante de tutun infectate. Plantele au fost supuse înghețării timp de 2—3 săptămîni după ce s-a făcut infectarea, au fost apoi dezghețate și sucul extras prin presare. După o serie de operațiuni de purificare, sucul a fost tratat cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ și CH_3COOH , virusul cristalizînd în aceste condiții sub formă de ace. Se poate obține separarea virusului și prin ultracentrifugarea sucului.

Cristalele virusului mozaicului tutunului au fost analizate și studiate amănunțit cu microscopul electronic (G.A. Kausche și colab., 1931) și cu radiațiile X (I. D. Bernal și I. Fankuchen, 1941). Cristalele cu densitatea 1,35 au formă de bastonașe a căror lungime este de 2500—2800 Å și grosimea de 150—152 Å. În figura 11 este prezentată o fotografie a bastonașelor de virus luate cu microscopul electronic.

Bastonașele prezintă în interior de-a lungul axei longitudinale un lumen, ele au deci forma unor tuburi.

Cristalele nu au o alcătuire unitară, ci sînt formate dintr-o serie de unități mai mici. Cele mai mici — unitățile elementare — au dimensiunea $\sim 20 \times 20 \times 20$ Å. Aceste unități se găsesc reunite în mod regulat, după un anumit plan de construcție. Ele sînt așezate paralel, în formă de fascicule constituind o rețea hexagonală, plană. Distanța între unități este de 152 Å.

Datorită structurii neunitare nu se poate vorbi de greutate moleculară propriu-zisă a virusurilor cristaline. Prin metoda sedimentării cu ultracentrifuga se găsesc pentru unitățile elementare valori de $\sim 90\,000$, iar pentru edificiul întreg valori pînă la 40 000 000.

În soluție apoasă virusul tutunului dă reacțiile caracteristice proteidelor. Punctul izoelectric este situat la pH 3,5. Soluțiile apoase prezintă fenomenul dublei refracții de scurgere. Între pH 2 și 8 heteroproteida este stabilă, la reacții mai acide sau mai bazice se descompune în fragmente mai mici (G. Schramm, 1943, 1947).

Nu numai virusul mozaicului tutunului ci și alte virusuri fitopatogene, ca virusul X al cartofilor, *Bushy stunt* virusul tomatelor (v. fig. 12) etc. au fost obținute în stare cristalină.

Analizele chimice au arătat că virusurile fitopatogene sînt formate numai sau aproape numai din nucleoproteide macromoleculare. Aceste virusuri au fost numite euvirusuri (W. Troll, 1951) sau virusuri macromoleculare, spre deosebire de cele animale, care au o organizație mai superioară, numite virusuri organizate sau pseudovirusuri.

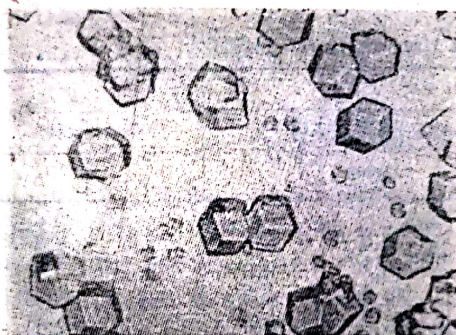


Fig. 12. — Cristale de *Bushy stunt* virusul tomatelor.

Analiza elementară a virusului mozaicului tutunului a dat următoarele valori: C 50,7%, H 7,6%, N 16,6%, P 0,5%, S 0,2%, cenușă 0,5%. Multe virusuri cristaline nu sînt unitare din punct de vedere al structurii chimice.

La toate virusurile fitopatogene s-a constatat că gruparea prostetică este formată numai din acizi ribonucleici, pe cînd virusurile animale conțin mai mult acizi desoxiribonucleici. Virusul mozaicului tutunului este format din 94% proteidă și 6% acid ribonucleic. Alte virusuri fito-

patogene sînt mai bogate în acid ribonucleic, astfel virusul *Bushy stunt* al tomatelor conține 16%, iar virusul petelor circulare ale tutunului 40% acid ribonucleic. Aceste virusuri prezintă spectre de absorbție foarte caracteristice în ultraviolet.

Proteida virusului mozaicului tutunului este formată din 2300 de lanțuri polipeptidice, constituit fiecare din 140—150 aminoacizi. Greutatea moleculară a unui lanț este de $\sim 17\,000$, ceea ce corespunde unei greutate moleculare totale $(17\,000 \times 2\,300) \sim 40\,000\,000$. Toate lanțurile se termină cu treonină sau mai exact cu grupul de aminoacizi prolină-alanină-treonină.

Aceste lanțuri polipeptidice pot fi privite ca molecule proteice cu greutate moleculară mică, care se găsesc așezate la suprafața unui cilindru format prin răsucirea în formă de spirală a unui lanț de acizi ribonucleici constituit din circa 8 000 de nucleotide. Imaginile obținute cu microscopul electronic, arătate în figura 11, reflectă această structură a virusului mozaicului tutunului.

Alte virusuri fitopatogene prezintă sub microscopul electronic formă sferică. S-au găsit virusuri sferice cu o greutate moleculară aparentă de 9 milioane, formate din subunități cu greutate moleculară de 57 000. În interior se găsește acid ribonucleic împăturit într-un mod încă necunoscut, care poartă un înveliș format din molecule de proteidă (F.H.C. Crick și J. D. Watson, 1957).

La suprafața multor virusuri fitopatogene se pot pune în evidență grupări —SH. Acestea pot fi oxidate cu iod la disulfuri, —S—S—, fără ca activitatea virusului să scadă. Activitatea virusurilor fitopatogene se păstrează de asemenea dacă se îndepărtează treptat partea proteică, ceea ce dovedește că ea se datorește în primul rând acizilor nucleici. Pe de altă parte se constată că diferitele tulpini ale aceluiași virus conțin acizi ribonucleici identici, atât din punct de vedere cantitativ cât și al compoziției chimice. Faptul că diferitele tulpini se disting totuși prin proprietățile lor, duce la concluzia că proprietățile virusului sînt influențate de compoziția fracțiunii proteice.

Conținutul în aminoacizi al citorva virusuri fitopatogene este dat în tabela 30 (după J. H. W. Lugg, 1949).

Tabela 30

Conținutul procentual în aminoacizi al citorva virusuri fitopatogene

Aminoacidul	Virusul							
	Mozaicul tutunului	Aucuba		Plantago	Holmes mascat	I 14 D 1	Castraveți	
		galben	verde				a	b
Acid asparagic	8,6	8,8	8,7	8,0	8,6	8,5	—	8,3
Acid glutamic	6,5	6,5	6,6	8,9	6,6	6,0	3,7	3,7
Alanină	4,8	4,8	4,8	6,1	4,9	4,5	—	5,8
Arginină	18,3	20,5	20,4	18,5	18,3	18,6	17,5	17,6
Cistină și cisteină	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0	0
Fenilalanină	4,3	4,3	4,2	2,8	4,3	4,3	5,1	5,0
Glicocol	2,1	2,0	2,1	1,5	1,9	2,1	1,4	1,7
Histidină	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Izoleucină	4,2	3,7	3,7	3,8	4,3	4,2	3,5	3,0
Leucină	6,0	6,0	5,9	5,8	6,0	6,0	6,0	6,0
Lisină	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	2,3	2,9	2,8
Metionină	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0
Hidroxiprolină	+	—	—	—	—	—	—	—
Prolină	4,3	4,2	4,3	4,0	4,3	4,0	—	4,2
Serină	5,8	5,7	5,6	4,6	5,6	5,5	7,5	7,5
Tirosină	1,7	1,7	1,7	3,1	1,8	1,8	1,8	1,8
Treonină	6,4	6,5	6,7	5,3	6,5	6,5	4,5	4,5
Triptofan	1,7	1,7	1,7	1,2	1,8	1,8	0,4	0,4
Valină	6,6	6,6	6,3	4,5	6,5	6,4	6,3	6,4

Se remarcă în această tabelă conținutul ridicat în aminoacidul cu caracter bazic, arginina, ceea ce determină caracterul bazic al proteidelor din virusurile fitopatogene și permite încadrarea acestor proteide în familia histonelor. Diferențe mai mari în compoziția diferitelor virusuri fitopatogene se constată la aminoacizii acid glutamic, fenilalanină, lisină, serină, triptofan.

Secvența aminoacizilor a putut fi stabilită cu precizie mulțumitoare în cazul proteidelor din virusul mozaicului tutunului (F. A. Anderer și colab., 1960; A. Tsugita și colab., 1960; D. T. Gish, 1961).

Mutațiile la virusuri se reflectă în ceea ce privește compoziția chimică în primul rând în modificarea fracțiunii proteice și anume în reprezentarea cantitativă a unora din aminoacizi.

Recent au fost semnalate virusuri fitopatogene de dimensiuni mult mai mari decât cele arătate, comparabile cu dimensiunile virusurilor animale. Structura mai exactă a acestor virusuri, care nu s-au găsit decât în cantitate foarte mică, nu este încă cunoscută. În cazul când aceste virusuri s-ar dovedi a fi comparabile cu virusurile animale și în ceea ce privește organizarea lor, atunci concepția de azi asupra virusurilor fitopatogene va trebui revizuită.

Din nucleoproteide sînt formați și *bacteriofagii*, virusurile care atacă bacteriile (M. Schlesinger, 1933/34; J. H. Northrop, 1938; G. P. Kerby și colab., 1949; F. V. Putnam și colab., 1949). Pentru bacteriofagi s-au găsit greutatea moleculare de peste 200 milioane. Particula de bacteriofag este formată din acizi desoxiribonucleici înconjurați de o membrană proteică.

În bacteriofagii T 2 și T 7 au fost puse în evidență — cu ajutorul radiațiilor X — zone cristaline de acizi desoxiribonucleici (A. C. T. North și A. Rich, 1961).

COMBINAȚII MOLECULARE ALE PROTEIDELOR

Lipoproteide. În organele plantei se întîlnesc frecvent asociații între proteide și lipide, numite lipoproteide. Ele nu au caracterul unor combinații bine definite și în stadiul actual al cunoștințelor noastre nu se poate decide dacă ele trebuie considerate drept heteroproteide propriu-zise sau numai ca produși de adsorbție sau amestecuri similare fosfoproteidelor vegetale amintite mai sus. Există unele indicații că cele două componente ar fi legate prin legături de hidrogen și prin forțe electrostatice ca și în cazul unor heteroproteide tipice.

În cazul lipoproteidelor din fasolea soia s-a admis existența unor legături de tip salin între grupările acide ale fosfolipidelor și restul de arginină cu caracter bazic din glicinină (A. A. Horvath, 1939).

În majoritatea cazurilor complexul lipoproteic se desface sub acțiunea alcoolului. De aceea pot fi extrase din țesuturile vegetale cu eter toate lipidele după o prealabilă tratare cu alcool.

Lipidele din complexul lipoproteic pot fi lipide simple sau complexe, descrise în capitolul asupra lipidelor.

În cantitate mai mare se găsesc lipoproteide în membranele celulare și în citoplasmă (Y. Inoue, 1957). În cloroplaste se găsesc lipoproteide ce intră în compoziția cloroglobinei (v. p. 308).

Lipoproteide impurificate cu carotină și xantofile au fost izolate din morcovi (E. Chargaff, 1939), altele din fasolea soia (C. A. Sagastume și colab., 1940), din făina de grâu unde fracțiunea lipidică este legată îndeosebi de glutenină (A. K. Balls, 1942; H. S. Alcott și D. K. Mecham, 1947), din drojdie (M. A. Nyman și E. Chargaff, 1949), din bacterii (G. Knaysi, 1947) și alte surse vegetale.

Lipoproteidele se solvă în apă, formînd soluții coloide. Sub această formă lipidele sînt transportate spre diferitele organe ale plantei.

Combinații între proteide și poliglucide. Au fost semnalate în unele organe vegetale combinații probabil moleculare între proteide și poliglucide. Astfel din rizomii de *Tamus communis* a fost

izolată o combinație a cărei fracțiune poliglucidică dă prin hidroliză L-arabinoză, D-glucoză, D-manoză, urme de L-ramnoză și acizi uronici (C. Holzach și H. Flück, 1950/51) și din semințele de bumbac o combinație care conține 6% poliglucidă formată din părți egale de L-arabinoză și D-galactoză (M. Stacey, 1953).

Combinațiile dintre poliglucide și proteide în care predomină poliglucidele, numite mucopoliglucide, sînt tratate în capitolul glucide.

Substanțe cum sînt mucinele și mucoidale din regnul animal par a nu se găsi în regnul vegetal.

Recent au fost totuși identificate în polenul de porumb mucoproteide conținînd hexozamine, de tipul celor găsite în regnul animal (B. N. Gladișev, 1962).

RĂSPÎNDIREA PROTEIDELOR ÎN REGNUL VEGETAL

În toate organele plantelor se găsesc atît holoproteide cît și heteroproteide, în cantități care variază în primul rînd cu starea de dezvoltare a plantei.

Conținutul general în proteide al diferitelor organe vegetale se poate vedea din tabela 31.

Tabela 31

Organele	Proteide în țesuturile proaspete, %
Rădăcini	0,5–3
Tulpini	1,5–3
Frunze	1,2–3
Frunze	0,3–1
Semințe	10–13

Precum se vede, semințele sînt organele cele mai bogate în proteide. Reprezentarea cantitativă a celor trei grupe mari de substanțe, glucide, proteide și lipide, în semințele cerealelor și leguminoaselor este dată în tabela 32.

Tabela 32

Semințe	Substanță în materia uscată, %		
	Glucide	Proteide	Lipide
Cereale	60–70	10–12	2–3
Leguminoase	30–50	25–30	2–17

Se pare că proteidele citoplasmatică și cele vacuolare din frunzele plantelor au structură diferită (A. C. Chibnall, 1924; V. Gheție, 1959).

Pe de altă parte s-a constatat că proteidele citoplasmatică și cloroplast-proteidele solubile din plantele superioare au proprietăți fizico-chimice asemănătoare, de unde se poate deduce că aparțin aceleiași tip de proteide (S.S. Melic-Sarissian și colab., 1962).

Frunzele plantelor tinere conțin 30—40% proteide din substanța uscată, dar conținutul în proteide scade la îmbătrânire. În ierburi conținutul în proteide se menține la un nivel ridicat atunci când sînt cosite sistematic (W. Holmes, 1951). Conținutul în proteide al plantelor poate fi influențat prin măsuri agrotehnice și prin aplicare de îngrășăminte.

Foarte bogate în proteide sînt în general microorganismele. Bacteriile conțin 14—87% proteide din substanța uscată.

Date mai exacte asupra reprezentării cantitative a proteidelor din plantele cultivate se găsesc în capitolul asupra compoziției chimice a principalelor plante de cultură (v. vol. III).

La plantele atacate de bacterii și virusuri sau suferind de alte boli se constată de multe ori modificări importante în conținutul și structura proteidelor.

PRINCIPII DE IZOLARE, PURIFICARE ȘI DOZARE A PROTEIDELOR

Proteidele solubile se extrag din țesuturile fin divizate, cu apă sau soluții de săruri sau de alcalii, corespunzător solubilității diferitelor proteide. Proteidele greu solubile se extrag cu acid formic sau cu soluții de uree, guanidină, piridină etc., citeodată și cu acizi minerali tari. Extragerea se face în toate cazurile la temperatură joasă și repede. Chiar în aceste condiții se produc adeseori denaturări, care nu influențează însă decît în foarte mică măsură rezultatele analitice.

Din soluții proteidele pot fi precipitate prin coagularea soluției concentrate sau prin precipitare cu alcool sau acetonă. Pentru a separa proteidele între ele și totodată și de substanțe străine se folosește mai frecvent metoda precipitării fracționate cu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sau MgSO_4 de diferite concentrații sau precipitarea fracționată cu alcool sau acetonă.

Alte metode folosite la separarea și purificarea proteidelor sînt centrifugarea și ultracentrifugarea la turații diferite care permite diferențierea proteidelor pe baza greutateii lor moleculare, apoi electroforeza și electro-dializa.

Pe baza acestor principii generale s-au elaborat metode specifice, de exemplu pentru extragerea diferitelor proteide din semințele de cereale.

Proteidele extrase din semințele de cereale sînt întotdeauna impurificate cu unități structurale ale taninurilor (L. Chapon și colab., 1961).

Obținerea proteidelor în stare perfect pură este de cele mai multe ori o operație dificilă, care necesită aplicarea succesivă a mai multor metode. O serie de proteide se pot separa în stare cristalină, dar cristalele au de multe ori o structură neunitară, pentru că proteide diferite pot cristaliza împreună.

Pentru izolarea leghemoglobinei din nodozitățile de pe rădăcinile plantelor s-a recomandat precipitarea ei cu o soluție 75% de sulfat de amoniu din extractele apoase obținute din terciul nodozităților mojarat cu o soluție de sulfat de amoniu (H. Stenberg și A. I. Virtanen, 1952).

Identificarea proteidelor se face prin reacțiile caracteristice de culoare și de precipitare descrise la comportarea chimică a proteidelor.

Pentru marcarea proteidelor în țesuturile vii fără afectarea proprietăților lor biologice se poate face uz de coloranți fluorescenți, cum sînt de exemplu fluoresceina și lisamina-rodamina B (A. H. Coons și colab., 1942; C. S. Chadwick și colab., 1958).

Dozarea proteidelor din materiile vegetale se face de obicei pe baza determinării conținutului în azot după metoda Kjeldahl. Dacă se admite pentru proteide un conținut mediu în azot de 16%, atunci se multiplică valoarea găsită pentru azot cu factorul $6,25 \left(\frac{100}{16} \right)$. Numeroase proteide

vegetale, îndeosebi cele din semințe conțin însă în medie mai mult de 16% azot. Conținutul în azot al proteidelor din semințe variază între 16,4 și 18,7%, de aceea se recomandă ca după natura semințelor analizate să se calculeze cu factori adecvați, cuprinși între 6,0 și 5,5.

Rezultatele care se obțin în urma dezagregării materiilor vegetale după Kjeldahl, reprezintă proteide numite brute, pentru că azotul determinat nu provine exclusiv de la proteide ci și de la alte substanțe azotate.

Pentru determinarea proteidelor pure, ele trebuie separate de celelalte substanțe prin precipitare cu reactivi specifici, ca de exemplu cu hidroxid de cupru, acetat de uranil, acetat de plumb, alcool 78% etc.

Proteidele digeribile se determină în condiții de digestie experimentală, prin hidroliză cu pepsină în mediu acid.

Au fost propuse și metode colorimetrice de dozare a proteidelor pe baza reacției biuretului, cît și metode care se bazează pe determinarea unor constante fizice, ca indice de refracție, greutate specifică, rotație specifică etc. Astfel de metode se aplică în cazuri speciale.

Conținutul ȝesuturilor vegetale în cromoproteide cum sînt cloroglobina și leghemoglobina, se stabilește pe baza determinării grupărilor prostetice prin metode colorimetrice, spectrofotometrice și fluorometrice (v. p. 546).

Cromoproteidele cu Fe^{2+} pot fi dozate radiometric, ele fixînd o cantitate strict echimoleculară de ^{14}CO radioactiv (A. A. Șatalova și colab., 1960).

Pentru purificarea și fracționarea produșilor de hidroliză ai proteidelor a fost recomandată folosirea rășinilor schimbătoare de ioni (V. A. Iuriev și Z. A. Ciaplighina, 1956).

ROLUL FIZIOLOGIC VEGETAL AL PROTEIDELOR

Proteidele sînt substanțe indispensabile pentru orice organism viu. Unele proteide constituie elemente structurale ale tuturor celulelor, altele sînt substanțe de rezervă și substanțe cu activitate biologică ridicată.

La unele plante s-a constatat că substanțele proteice din frunze pot fi folosite ca substrat respirator (A. N. Panteleev, 1960). Rolul fiziologic mai exact al principalelor proteide vegetale a fost amintit la descrierea lor.

UTILIZARI PRACTICE ALE PROTEIDELOR

Față de importante utilizări practice ale multor proteide animale, cum sînt folosirea lînii și a mătăsii naturale în industria textilă, a caseinei în industria materiilor plastice și a fibrelor semisintetice etc., folosirea în scopuri practice industriale a proteidelor vegetale este de importanță mai mică.

Proteidele din fasolea soia, care rămîn în reziduurile de la extragerea uleiului, sînt folosite în fabricarea unor mase plastice. În acest scop ele se amestecă cu fenol sau crezol și cu aldehidă formică sau furfurool și se încălzesc la temperaturi ridicate, sub presiune.

Glutenul din grîu se folosește — după cum s-a arătat — la fabricarea acidului glutamic și a glutamatului de sodiu.

Proteidele vegetale sînt de importanță fundamentală în alimentație.

Capitolul III

L I P I D E

Lipidele constituie o importantă grupă de esteri naturali, răspândite în toate organismele vegetale și animale. Ele sînt componente nelipsite ale tuturor celulelor vii. Unele lipide se întîlnesc în cantitate mai mare în regnul vegetal, altele în regnul animal.

În locul denumirii de lipide se găsesc, îndeosebi în literatura mai veche, denumirile de materii grase, lipoide, lipine, lipoine și lipose, cu care se însemna întreaga grupă a lipidelor sau anumite familii de lipide. La Congresul internațional de chimie de la Cambridge, din 1925, comitetul însărcinat cu reforma nomenclaturii în biochimie a propus pentru această grupă de substanțe numele de lipide. Cu denumirea de lipoide se înseamnă astăzi de obicei amestecul de lipide și de alte substanțe solubile în lipide, ce se găsesc în interiorul celulelor.

În regnul vegetal lipidele se găsesc în protoplasma și în sucular, de asemenea în pereții celulari și în cantitate mai mare depozitate în anumite organe vegetale, cum sînt semințele și cîteodată pulpa și coaja fructelor. Lipidele din familia ceridelor se găsesc în cantitate mai mare la suprafața frunzelor și a fructelor. Adeseori lipidele formează asociații mai mult sau mai puțin stabile cu proteidele, numite lipoproteide (v. p. 317).

Primele lipide a căror constituție a fost lămurită de către M. E. Chevreul în anii 1811—1823, au fost grăsimile de origine animală. Ele au fost recunoscute ca fiind constituite din glicerol și din acizi organici, numiți acizi grași. Mai tîrziu a fost găsită de către M. Gobley (1845) în gălbenușul de ou, o lipidă mai complexă, numită lecitină, a cărei structură a fost lămurită de C. Diaconov (1868). Abia după cunoașterea primelor lipide din regnul animal, au fost găsite și studiate lipidele din plante.

O caracteristică generală a lipidelor este solubilitatea lor în eter și alți solvenți organici și insolubilitatea lor în apă și soluții saline.

Lipidele sînt substanțe cu valoare calorică ridicată, care întrec pe aceea a glucidelor. Ele joacă un rol important în alimentația omului.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ GENERALĂ

Cu toate că lipidele sînt substanțe cu structură variată, ele au totuși o caracteristică structurală comună și anume sînt toate esteri. La formarea lor participă un alcool monohidroxilat aciclic sau ciclic sau un poliol și acizi organici saturați sau nesaturați. În constituția anumitor lipide intră încă alte substanțe, ca de exemplu acid fosforic și aminoalcooli.

În organismele vegetale lipidele nu se găsesc ca indivizi chimici izolați, ci formează amestecuri de esteri din aceeași grupă sau chiar din grupe diferite, impurificate adeseori cu substanțe de altă natură, ce poartă numele de substanțe nesaponificabile.

CLASIFICARE

După structura lor, lipidele vegetale se împart în două mari familii și anume :

A. Lipide simple, formate numai din C, H și O, deci substanțe ternare.

B. Lipide complexe, care conțin în plus P sau P și N sau S.

La rîndul lor, atît lipidele simple, cît și cele complexe, după natura alcoolilor, a acizilor și a altor substanțe care intră în constituția lor, se grupează în următoarele grupe principale :

Lipide vegetale simple	Lipide vegetale complexe
Gliceride Steride Ceride	Fosfatide Glicerofosfatide Sfingofosfatide Cerebrine și cerebrozide Glicosulfolipide

Cele mai răspîndite lipide vegetale și totodată cele mai importante din punct de vedere fiziologic, sînt gliceridele, steridele și glicerofosfatidele.

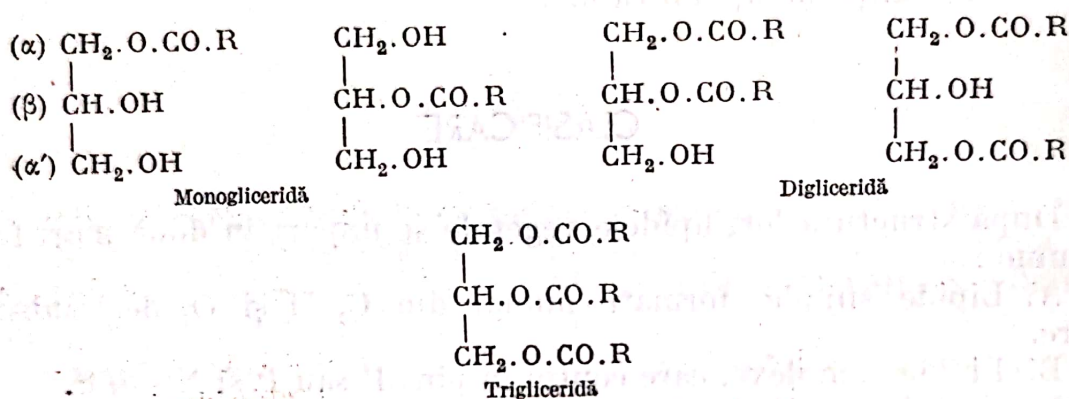
LIPIDE SIMPLE

Lipidele simple sînt substanțe ternare, constituite numai din C, H și O. Ele sînt esteri formați dintr-un alcool monohidroxilat aciclic sau ciclic sau dintr-un alcool polihidroxilat și acizi organici saturați sau nesaturați aciclici și, în cazuri rare, acizi ciclici nesaturați sau acizi bibazici.

GLICERIDE

Gliceridele sînt cele mai răspîndite lipide simple din regnul vegetal, formînd componentul principal al uleiurilor vegetale. Ele apar în toate celulele și țesuturile vegetale și se găsesc acumulate ca substanțe de rezervă în semințe și mai rar în pulpa și coaja unor fructe.

Gliceridele sînt esteri ai glicerolului (glicerinei) (propantriolului) cu acizi organici. După cum sînt esterificate una, două sau toate trei grupările hidroxilice ale glicerolului, se disting mono-, di- și trigliceride. Datorită faptului că acizii organici pot esterifica grupările hidroxilice de la atomii de carbon α , β sau α' sînt posibili izomeri de poziție



În cazul di- și trigliceridelor R poate reprezenta același rest de acid sau de acizi diferiți. Gliceridele în constituția cărora intră acizi diferiți, poartă numele de gliceride mixte. Este evident că numărul izomerilor posibili, datorită poziției diferite a resturilor de acizi în moleculă, este în cazul gliceridelor mixte mai mare.

La identificarea mono- și digliceridelor izomere pot servi spectrele de rezonanță magnetică nucleară (D. Chapman, 1963).

Gliceridele se pot obține pe cale sintetică, după metodele clasice de preparare a esterilor. Prima sinteză a fost realizată de M. Bertholet (1860) prin încălzirea glicerolului cu acizi organici în tub închis. În timpul din urmă s-au sintetizat numeroase trigliceride care se găsesc în uleiurile vegetale (I. K. Sarîceva și colab., 1959; G. A. Vorobieva și colab., 1960; G. A. Serebrennikova și colab., 1961), folosindu-se în acest scop și metode noi de sinteză (H. Bredereck și colab., 1961).

S-au obținut de asemenea prin sinteză gliceride mixte cu acizi grași și aminoacizi sau alte substanțe azotate (H. P. Kaufmann și J. Kretschmann, 1958; A. Arpino și G. Jacini, 1958).

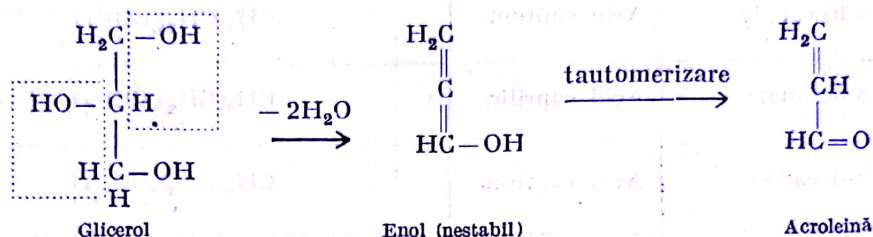
UNITĂȚI STRUCTURALE ALE GLICERIDELOR VEGETALE

Unitățile structurale ale gliceridelor vegetale sînt glicerolul și acizii grași.

Glicerolul (glicerina), $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, se prezintă în stare pură sub formă de cristale rombighe, care se topesc la 20°C . Glicerolul

comercial este un lichid incolor, siropos și higroscopic (p. f. 290°C), cu gust dulce. Cu apa și unii solvenți organici, ca alcool și acetonă, glicerolul este miscibil în orice proporție.

Prin încălzire bruscă sau în prezență de deshidratanti, cum este sulfatul acid de potasiu, KHSO_4 , glicerolul elimină două molecule de apă pentru a trece în aldehida nesaturată acroleina



Glicerolul liber apare în cantitate mai mare numai în celulele bacteriilor și ale ciupercilor, ca produs intermediar în metabolismul lipidelor.

Acizii grași. Acizii organici care esterifică glicerolul în gliceridele naturale poartă numele de acizi grași.

Constituție chimică. Numărul diferiților acizi grași care se întâlnesc în gliceridele vegetale este mare. Ei aparțin seriei acizilor monocarboxilici saturați și nesaturați. Caracteristic pentru majoritatea acizilor grași este numărul par de atomi de carbon din moleculă, distribuiți în catene normale, nearborescente și uneori ciclice. Numai în cazuri rare s-au găsit în gliceridele vegetale acizi bibazici.

După structura lor chimică acizii grași monobazici din gliceridele vegetale se clasifică în acizi și hidroxiacizi saturați, care sînt toți aciclici și în acizi nesaturați. Aceștia din urmă se împart după natura catenei, gradul de nesaturare și prezența în moleculă a unor grupări hidroxi, epoxi sau carbonil în diferite subgrupe. În consecință acizii grași din gliceridele vegetale se grupează în :

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Aciclici saturați | 10. Dienici ciclici |
| 2. Ciclici saturați | 11. Trienici aciclici |
| 3. Hidroxiacizi saturați | 12. Hidroxi-trienici, aciclici |
| 4. Monoenici, aciclici | 13. Ceto-trienici, aciclici |
| 5. Hidroxi- și epoxi-monoenici, aciclici | 14. Tetraenici, aciclici |
| 6. Monoenici, ciclici | 15. Monoacetilenici, aciclici |
| 7. Ceto-monoenici, ciclici | 16. Hidroxi-monoacetilenici, aciclici |
| 8. Dienici aciclici | 17. Diacetilenici, aciclici |
| 9. Hidroxi- și epoxi-dienici, aciclici | 18. Hidroxi-diacetilenici, aciclici |

Tabelele 33 și 34 cuprind acizii grași care au fost găsiți pînă în prezent în gliceridele vegetale, cu indicații asupra familiei de plante sau a plantelor în care apar în cantitate mai mare.

Tabela

Acizi grași, constituenți ai gliceridelor din plantele superioare

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
1. Aciclici saturați			
C_6	Acid n-hexanoic	Acid capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$
C_8	Acid n-octanoic	Acid caprilic	$CH_3(CH_2)_6COOH$
C_{10}	Acid n-decanoic	Acid caprinic	$CH_3(CH_2)_8COOH$
C_{12}	Acid n-dodecanoic	Acid lauric (laurinic)	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
C_{14}	Acid n-tetradecanoic	Acid miristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
C_{16}	Acid n-hexadecanoic	Acid palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
C_{18}	Acid n-octadecanoic	Acid stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
C_{20}	Acid n-eicosanoic	Acid arahic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
C_{22}	Acid n-docosanoic	Acid behenic	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$

și inferioare (în ordinea greutatei moleculare crescînde)

p. t. °C	p. f. °C	n	$[\alpha]_D$	Găsit în	% din total acizi grăsi	Autori
-3,2	205,8	1,4164 (20°)		semințele și pulpa fructelor de <i>Palmae</i>	mult	J. M. Lerch (1844); H. Fehling (1845); A. Görgy (1848); W. Karrer (1958)
16,3	239,7	1,4283 (20°)				
31,3	270	1,4286 (40°)				
43,5	299 146 ₂	1,4266 (60°)		semințe de <i>Lauraceae</i> , <i>Palmae</i> și alte plante tropicale, diferite bac- terii	20—90	T. Marsson (1842); M. Ikawa și colab. (1953); S. Cmelik (1953); K. Hof- mann și F. Tausig (1955)
54,4	197 ₁₅ 163 ₂	1,4308 (60°)		semințe de <i>Myristica- ceae</i> , <i>Palmae</i> , <i>Irvingia</i> , diferite bacterii, mul- te alte uleiuri vegetale	20—75 f. puțin	L. Playfair (1841); M. Asano și H. Ta- kahashi (1945); M. Ikawa și colab. (1953); K. Hof- mann și F. Tausig (1955)
62,8	215 ₁₅ 139 ₁	1,4269 (80°)		cojile fructelor de <i>Pal- mae</i> , aproape toate uleiurile vegetale, nu- meroase bacterii	35—70 2—20	E. Frémy (1840); A. Bömer și colab. (1939); M. Ikawa și colab. (1953); S. Cmelik (1953); V. L. Pustovalov (1956)
69,6	232 ₁₅ 160 ₁	1,4300 (80°)		cojile fructelor de <i>Gu- tliiferae</i> , <i>Sapotaceae</i> , <i>Dipterocarpaceae</i> , <i>Sterculiaceae</i> , alte uleiuri vegetale, nu- meroase bacterii	mult puțin	M. O. Henry (1854); A. Bömer și colab. (1939); K. Hof- mann și colab. (1952/53); S. Cme- lik (1952/53)
77	205 ₁			semințe de <i>Sapinda- ceae</i> , <i>Leguminosae</i> , alte uleiuri vegetale	5—35 puțin	A. Gössmann (1854); A. Bömer și colab. (1939)
83—84	306 ₆₀ 265 ₁₅			semințe de <i>Lophira</i> ; se- mințe de <i>Legumino- sae</i> , <i>Cruciferae</i> , <i>Cory- nebact. diptheriae</i> , <i>My- cobact. leprae</i>	20—34 puțin	A. Voelckler (1848); A. Bömer și colab. (1939); M. Asano și H. Takahashi (1945)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₂₄	Acid n-tetracosanoic	Acid lignoceric	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH
C ₂₆	Acid n-hexacosanoic	Acid cerotic	CH ₃ (CH ₂) ₂₄ COOH
C ₁₉	2. <i>Ciclici saturați</i> Acid 9,10-metilen- octadecanoic	Acid dihidro- sterculic	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH—CH·(CH ₂) ₇ COOH CH ₂
C ₁₈	3. <i>Hidroxiacizi saturați</i> Acid 9,10-dihidroxi- octadecanoic	Acid 9,10-dihi- droxi-stearic	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHCH·(CH ₂) ₇ COOH OH OH
C ₁₈	Acid 9,10,14-trihidroxi- octadecanoic	Acid artemisic	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH·(CH ₂) ₃ CH·CH·(CH ₂) ₇ COOH OH OH OH
C ₁₈	Acid 9,10,12,13-te- trahidroxi-octade- canoic (α și β)	Acid sativinic (tetrahidroxi- stearic)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH·CH·CH ₂ CH·CH·(CH ₂) ₇ ·COOH OH OH OH OH
C ₃	4. <i>Nesaturați, monoe- nici, aciclici</i> Acid propenoic	Acid acrilic	CH ₂ =CH·COOH
C ₄	Acid Δ ^{2:3} -butenoic (trans)	Acid crotonic	CH ₃ CH=CHCOOH
C ₁₀	Acid Δ ^{4:5} -decenoic	Acid obtusilic	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH(CH ₂) ₂ ·COOH
C ₁₂	Acid Δ ^{4:5} -dodecenoic	Acid linderic	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH=CH(CH ₂) ₂ COOH
C ₁₄	Acid Δ ^{2:3} -tetradec- enoic	Acid macilenic	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH·COOH

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grași	Autori
84,5				<i>Adenanthera pavonina</i> , <i>Mimosoideae</i> , alte uleiuri vegetale, diferite bacterii <i>Penicillium chrysogenum</i>	25 10—20 puțin	C. Hell (1880); Ph. Freiling (1889); M. Barbier și E. Lederer (1954); J. Abe (1953); J. Asselineau (1954)
89				puține uleiuri vegetale <i>Mycobact. tuberculosis</i> , <i>Phycomyces blackesleeanus</i>	urme	A. Bömer și colab. (1939); R. J. Anderson (1939); K. Bernhard și H. Albrecht (1948); J. Asselineau (1953)
				semințe de <i>Sterculia foetida</i>	f. puțin	C. R. Smith și colab. (1961)
132— 136				semințe de <i>Actinodaphne hookeri</i> , <i>Ipomoea muricata</i> , ulei de ricin, <i>Lactobac. acidophilus</i>		J. A. Crowder și R. J. Anderson (1932); Y. Toyama și T. Ishikawa (1937); V. J. Jessafov (1938)
108				<i>Artemisia monogyna</i>		T. Kariyone și colab. (1951)
173 (α) 164 (β)				semințe de struguri, frunze de <i>Zygadenus intermedius</i> , germenii de orez		F. Ulzer și K. Zumpfe (1905); F. W. Heyl și F. E. Hepner (1913); R. H. Kimm și T. Noguchi (1933)
13	140			Fitoplanctonul <i>Phaeocystis</i>		J. Mc Neill Sieburth (1960)
72	189			semințe de <i>Croton tiglium</i> , <i>Mycobact. tuberculosis</i>	10—20	A. Bömer și colab. (1939); A. Goris și S. Sabetay (1946)
	148— 150 ₁₅			semințe de <i>Lindera obtusiloba</i>	f. puțin	Y. Toyama (1937); S. Komori și S. Ueno (1938)
	170— 172 ₁₅			„	puțin	Y. Toyama (1937)
70				flori de <i>Myristica fragrans</i>		A. Tschirch și H. Sklovski (1915)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₄	Acid Δ ^{4:5} -tetradecenoic	Acid tsuzuic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
C ₁₄	Acid Δ ^{5:6} -tetradecenoic	Acid miristoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
C ₁₄	Acid Δ ^{9:10} -tetradecenoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₆	Acid Δ ^{7:8} -hexadecenoic	Acid palmitoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
C ₁₆	Acid Δ ^{9:10} -hexadecenoic	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₆	Acid Δ ^{12:13} -hexadecenoic	Acid lycopodiumoleic, tonacetumoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{6:7} -octadecenoic (cis)	Acid petroselinic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CH} \end{array}$
C ₁₈	Acid Δ ^{6:7} -octadecenoic (trans)	Acid petroselinic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} \end{array}$
C ₁₈	Acid Δ ^{9:10} -octadecenoic (cis)	Acid oleic (rap- sinic)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH} \end{array}$

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grasi	Autori
18—20	185— 188 ₁₃			semințe de <i>Tetradenia glauca</i> (ulei de Tsuzu), <i>Lindera obtusiloba</i> (ulei de Tobaku), <i>Litsea japonica</i>		M. Tsujimoto(1928); Y. Toyama (1938); E. Miyamichi și S. Nomura (1953)
lichid				semințe de <i>Pyrenanthus kombo</i> , <i>Lindera obtusiloba</i> , <i>Lophira alata</i> , <i>Acacia cyclopus</i> , ulei de bumbac	urme până la 20	A. Atherton și M. L. Meara (1939); T. P. Hilditch și colab. (1941, 1944); M. M. Back și colab. (1951); Y. Toyama (1937)
—1				semințe de <i>Macadamia ternifolia</i> , alte uleiuri vegetale, diferite bacterii	20 1—2	R. E. Bridge și T. P. Hilditch (1950); D. Bushanși colab. (1954); K. Hofmann și F. Tausig (1955); J. Singh și colab. (1956); V. L. Pustovalov (1956)
30—33				„		„
—	235— 240 ₁₈			spori de <i>Lycopodium clavatum</i> , flori de <i>Chrysanthemum</i> (<i>Tanacetum</i>) <i>vulgare</i>	puțin	A. Langer (1889); H. Matthes și H. Serger (1909)
32—34		1,4533 (40°)		semințe de <i>Umbelliferae</i> , <i>Hedera helix</i>	20—70	E. Vongerichten și A. Köhler (1909); P. B. Lumb și J. C. Smith (1952)
52,7— 54				numeroase seminte	puțin	E. Vongerichten și A. Köhler (1909); G. Kurono și T. Sakai (1952)
13,3— 16,2	164 ₁	1,4471 (60°)		aproape toate uleiurile vegetale, bacterii	10—50	J. Gottlieb (1846); C. L. Reimer și W. Will (1887); A. Rieche și colab. (1942); L. Smelik (1953); K. Hofmann (1955)

Nr. de atomi de carbon din moleculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₈	Acid Δ ⁹ :10-octadecenoic (trans)	Acid elaidic (elaidinic)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$
C ₁₈	Acid Δ ¹⁰ :11-octadecenoic	Acid izooleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
C ₂₀	Acid Δ ¹¹ :12-eicosenoic (cis și trans)		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
C ₂₂	Acid Δ ¹³ :14-docosenoic (cis)	Acid erucic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH} \\ \parallel \\ \text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH} \end{array}$
C ₂₆	Acid Δ ¹⁷ :18-hexacosenic	Acid ximenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$
C ₃₀	Acid Δ ²¹ :22-tricosenoic	Acid lumechic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$
C ₁₆	5. Hidroxi- și epoxi-monoenici, aciclici Acid 16-hidroxi-Δ ⁷ :8-hexadecenoic	Acid ambretolic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
C ₁₈	Acid 9-hidroxi-Δ ¹² :13-octadecenoic		$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
C ₁₈	Acid 12-hidroxi-Δ ⁹ :10-octadecenoic	Acid ricinoleic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \end{array}$
C ₁₈	Acid 9, 10-epoxi-Δ ¹² :13-octadecenoic	Acid coronaric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grași	Autori
42—44				semințe de <i>Tribulus terrestris</i> , <i>Physalis peruviana</i> , <i>Delphinium staphisagria</i> , <i>Penicillium notatum</i>		N. Ghatek (1933); M. P. Gupta și J. B. Lal (1939); B. Nath (1955); A. Angeletti și colab. (1955)
44—45				semințe de pere, mere, chitre, măslina, <i>Delphinium staphisagria</i> , rădăcini de <i>Pinellia tuberifera</i>	pină la 11	S. Nekayamo (1925); J. Pritzker și R. Jungkunz (1935—1938); B. Nath (1955)
cis 25 trans 49—51				semințe de <i>Cruciferae</i> și plante din alte familii	puțin	M. N. Baliga și T. P. Hilditch (1948); C. J. Hopkins și colab. (1949, 1954/55)
33—34	255 ₁₀	1,4470 (55,4°)		semințe de <i>Tropeolaceae</i> , <i>Cruciferae</i> , <i>Limnanthes douglasii</i>	40—80	St. Darby (1849); C. Paal și H. Schiedewitz (1930); C. R. Smith și colab. (1960)
45— 45,5				semințe de <i>Ximenia americana</i>	25	H. A. Bockenoogen (1939)
				„	5	„
25—26				semințe de <i>Hibiscus abelmoschus</i>		M. Kerschbaum (1927); P. Baudart (1945)
				semințe de <i>Strophanthus</i> sp.	6—14	D. F. Gunstone (1953)
4—6 (15— 17)			+6,7	semințe de <i>Ricinus communis</i> , <i>Agonandra brasiliensis</i> , <i>Vernonia anthelmintica</i> , <i>Wrightia annamensis</i>	47—80	N. L. Vidyarthi și M. Narasingarao (1939); E. André și Ch. Vernier (1935); G. Kendall și colab. (1954)
				semințe de <i>Chrysanthemum coronarium</i>		C. R. Smith și colab. (1960)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₈	Acid 12,13-epoxi- Δ ^{9:10} -octadecenoic	Acid vernolic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₂₀	Acid 14-hidroxi-cis Δ ^{11:12} -eicosenoic	Acid lesquerolic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
C ₆	6. Monoenici, ciclici Acid Δ ^{2:3} -ciclopente- nil-carboxilic	Acid aleprolic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CHCOOH}$
C ₁₀	Acid 5-Δ ^{2:3} -ciclopente- nil-n-pentanoic	Acid aleprestic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$
C ₁₂	Acid 7-Δ ^{2:3} -ciclopente- nil-n-heptanoic	Acid aleprilic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_6\cdot\text{COOH}$
C ₁₄	Acid 9-Δ ^{2:3} -ciclopente- nil-n-nonanoic	Acid alepric	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_8\cdot\text{COOH}$
C ₁₆	Acid 11-Δ ^{2:3} -ciclo- pente nil-n-undecanoic	Acid hidno- carpic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 13-Δ ^{2:3} -ciclopente- nil-n-tridecanoic	Acid chaulmo- ogric	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\cdot\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 8, 10-metilen- Δ ^{8:9} -heptadecenoic	Acid malvalic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{CH}_2}{\text{C}=\text{C}}\cdot(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
C ₁₉	Acid 9, 10-metilen- Δ ^{9:10} -octadecenoic	Acid sterculic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\underset{\text{CH}_2}{\text{C}=\text{C}}\cdot(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grași	Autori
35—36			−7,8° (28°)	semințe de <i>Vernonia anthelminica</i> , <i>Clarika elegans</i>	60	N.L. Vidyarthi și colab. (1940, 1946); F. D. Gunstone (1954); C.R. Smith și colab. (1960); J.M.Osbond (1961)
ulei			+ 6°(±1°) (22°, clo-roform)	semințe de <i>Lesquerella lasiocarpa</i>	40—45	C. R. Smith și colab. (1961)
lichid			+120,5°	semințe de <i>Hydnocarpus</i> sp., <i>Caloncoba</i> sp., <i>Lindackeria dentata</i>	mult	F. B. Power și colab. (1904/05); H. J. Cole și H. T. Cardoso (1938/39); L. Adriaens (1946); A. S. Ruiz și A. S. Merino (1948); S. S. Gupta și colab. (1950); K. Mislov și J. V. Steinberg (1955)
lichid			+100,5°			
32			+ 90,8°			
48			+ 77,1°			
59—60			+ 69,3°			
71	248 ₂₀		+ 60,3°	semințele și frunzele unor <i>Sterculiaceae</i> și <i>Malvaceae</i> (vezi în text)		J. Mc Farlane și colab. (1957); B. Craven și G. A. Jeffry (1959); F. R. Earle și colab. (1960)
10,5						
18,7—19		1,4752 (25°)				T. P. Hilditch și colab. (1941); P. K. Faure și J. C. Smith (1956); J. P. Verma și colab. (1956); F. S. Shenstone și J. R. Vickery (1961)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₉	Acid 11,12-metilen- Δ ^{9:10} -octadecenoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₆	7. <i>Ceto-monoenici, ciclici</i> Acid 3-ceto-Δ ^{11:12} - ciclopentenil-11- undecanoic	Acid cetohidno- carpic	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_{10}\cdot\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 3-ceto-Δ ^{1:2} -ciclo- pentenil-13-trideca- noic	Acid cetochaul- moogric	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH})_{12}\cdot\text{COOH}$
C ₁₀	8. <i>Dienici, aciclici</i> Acid Δ ^{2:3, 4:5} -deca- dienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH})_2\cdot\text{COOH}$
C ₁₂	Acid Δ ^{2:3, 4:5} -dode- cadienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6(\text{CH}=\text{CH})_2\cdot\text{COOH}$
C ₁₆	Acid Δ ^{9:10, 12:13} - hexadecadienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{9:10, 12:13} - octadecadienoic (cis, cis)	Acid α-linolic (linoleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₂₂	Acid Δ ^{5:6, 13:14} - docosadienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{COOH}$
C ₂₂	Acid Δ ^{13:14, 16:17} - docosadienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\cdot\text{COOH}$
C ₁₈	9. <i>Hidroxi- și epoxi- dienici, aciclici</i> Acid 9-hidroxi- Δ ^{10:11, 12:13} -octa- decadienoic	Acid dimor- fecolic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH})_2\cdot\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 12-hidroxi-cis- Δ ^{9:10, cis-Δ^{15:16}} - octadecadienoic	Acid densipolic	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\cdot\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 9,14-dihidroxi- Δ ^{10:11, 12:13} -octa- decadienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\cdot(\text{CH}=\text{CH})_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\cdot(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grăsi	Autori
				semințele și frunzele unor <i>Sterculiaceae</i> și <i>Malvaceae</i> (vezi în text)		P. S. Verma și colab. (1955)
108				semințe de <i>Carpotroche brasiliensis</i>	puțin	H. Paget (1937)
116				semințe de <i>Carpotroche brasiliensis</i>		H. Paget (1937)
				semințe de <i>Stillingia sebiifera</i> (<i>Sapium se- biferum</i>)	5	T. P. Hilditch (1949)
				semințe de <i>Sebastiania lingustrina</i>	4,6	D. P. Hanks și colab. (1952, 1955)
				semințe de <i>Acacia gira- ffae</i>		G. S. Harrison și F. Hawke (1954)
-24	229 ₁₆	1,4711 (20°)		multe uleiuri vegetale, indeosebi semisicative și sicative	mult	F. Sacc (1844); K. Kazura (1887); T. Maruyama și B. Suzuki (1932); H. Staub (1942)
76,5— 78,0				semințe de <i>Limnanthes douglasii</i>		M. O. Bagby și colab. (1961)
				semințe de <i>Brassica</i> sp.	1—2	M. N. Baliga și T. P. Hilditch (1949)
				semințe de <i>Dimorpho- theca aurantica</i>		T. L. Wilson și colab. (1960)
				semințe de <i>Lesquerella densipila</i>	mult	C. R. Smith și colab. (1962)
104— 104,5				semințe <i>Aleurites fordii</i>		S. B. Davis și colab. (1950)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₉	Acid 12, 13-dihidroxi- 11-metoxi-Δ ^{9:10,16:17} - octadecadienoic		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2.\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}.\underset{\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₈	Acid 15, 16-epoxi- Δ ^{9:10,12:13} -octa- decadienoic	Acid 15, 16- epoxilino- lenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₈	10. <i>Dienici, ciclici</i> Acid 13-Δ ^{2:3} -ciclo- pentenil-n-trideca- Δ ^{6:7} -enoic	Acid gorlic	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
C ₁₆	11. <i>Trienici aciclici</i> Acid Δ ^{7:8,10:11,13:14} - hexadecatrienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{9:10,12:13,15:16} - octadecatrienoic	Acid linolenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{6:7,9:10,12:13} - octadecatrienoic	Acid γ- linolenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{8:9,10:11,12:13} - octadecatrienoic		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
C ₁₈	Acid cis-Δ ^{8:9} , trans- Δ ^{10:11} , cis-Δ ^{12:13} - octadecatrienoic	—	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
C ₁₈	Acid Δ ^{9:10,11:12,13:14} - octadecatrienoic (trans-9, trans-11, cis-13)	Acid elaeo- stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grași	Autori
				coajă de <i>Papaver somni-ferum</i>		H. Schmid și P. Karrer (1945)
				semințe de <i>Camelina sa-tiva</i>		F. D. Gunstone și L. J. Morris (1959)
lichid	232,5 ₁₀		+60,7°	semințe de <i>Hydnocarpus</i> sp., <i>Carpotroche brasi-liensis</i> , <i>Caloncoba</i> sp., <i>Oncoba echinata</i>	8—14	E. André și D. Jouat-te (1928); H. Pa-get (1937); H. J. Cole și H. T. Car-doso (1938/39); L. Adriaens (1946)
				frunze de <i>Brassica na-pus</i> , semințe de <i>Bre-voortia tyrannus</i>		F.B. Shorland (1945); F. A. Smith și J. B. Brown (1946); J.K. Heyes și F.B. Shorland (1951)
—11	230— 231 ₁₇			majoritatea uleiurilor sicative		K. Hazura (1887); E. Erdmann și co-lab. (1909); S. S. Nigam și B. C. L. Weedon (1955/56)
				semințe de <i>Oenothera bie-nnis</i> și <i>lamarekiana</i> ; <i>Phycomyces blackesle-eanus</i>	10,2	A. Heiduschka și K. Lüft (1919); A. Eibner și colab. (1927); T. Tsuchi-ya (1947); K. Bern-hard și H. Albre-cht (1948); J. P. Riley (1949)
77—78				semințe de <i>Calendula officinalis</i>	30	J. Mc Lean și A. H. Clark (1956)
43,5— 44				semințe de <i>Jacaranda mimosifolia</i>		M. J. Chisholm și C. Y. Hopkins (1962)
48 (31,5— —32)				semințe de <i>Aleurites</i> sp., <i>Rosaceae</i> , <i>Curcubita-ceae</i> , <i>Katalpa ovata</i> etc.	30—80	L. Maquenne (1902); W. B. Jamieson și W. G. Rose (1944); P.L.K. Fairchild și colab. (1956); C. Y. Hopkins și M. J. Chisholm (1962)

Nr. de atomi de carbon din mo- leculă	Denumirea chimică a acidului	Nume special al acidului	Formulă
C ₁₈	Acid octadecatrienoic (stereoizomer al ac. elaeostearic)	Acid punicic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
C ₁₈	Acid octadecatrienoic (stereoizomer al ac. elaeostearic)	Acid trichosa- nic	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
C ₁₈	12. <i>Hidroxi-trienici, aciclici</i> Acid 18-hidroxi-Δ ⁹ :10, 11:12,13:14 -octadeca- trienoic α=cis-trans β=all-trans	Acid camlolenic (18-hidroxi- elaeostearic)	CH ₂ (CH ₂) ₃ (CH=CH) ₃ ·(CH ₂) ₇ COOH OH
C ₁₈	13. <i>Ceto-trienici, aciclici,</i> Acid 4-ceto- Δ ⁹ :10, 11:12, 13:14- -octadecatrienoic	Acid licanic (couepic)	CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH=CH) ₃ ·(CH ₂) ₄ CO(CH ₂) ₂ ·COOH
C ₁₈	Izomer trans al aci- dului licanic	Acid izolicanic	„
C ₁₆	14. <i>Tetraenici, aciclici</i> Acid Δ ⁴ :5,7:8,10:11,13:14- hexadecatetraenoic		CH ₃ (CH ₂ CH=CH) ₄ ·(CH ₂) ₂ COOH
C ₁₈	Acid Δ ⁹ :10, 11:12, 13:14, 15:16 -octadecatetra- enoic	Acid parinaric	CH ₃ CH ₂ (CH=CH) ₄ ·(CH ₂) ₇ COOH
C ₂₀	Acid Δ ⁵ :6,8:9,11:12,14:15- -eicosantetraenoic	Acid arachi- donic	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CH·CH ₂) ₄ (CH ₂) ₂ COOH
C ₁₈	15. <i>Monoacetilenici, aciclici</i> Acid Δ ⁶ :7-octadecenoic	Acid tariric	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ C≡C·(CH ₂) ₇ COOH

Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grasi	Autori
44				semințe de <i>Punica granatum</i>		Y. Toyama și T. Tsuchiya (1936); E. H. Farmer și F.A. Heuvel (1936)
35— 35,5				semințe de <i>Trichosantes cucumeroides</i> , <i>Momordica charantia</i>		Y. Toyama și T. Tsuchiya (1936/37); H. P. Kaufmann și colab. (1937)
α 77—78 β 88—89				semințe de <i>Mallotus philippinensis</i>	58,5	J. S. Aggarwal și colab. (1949); S. S. Gupta și colab. (1952—1954); N. H. Ahlers și F. D. Gunstone (1954)
74—75				semințe de <i>Licania</i> sp., <i>Couepia grandiflora</i> , <i>Parinarium</i> sp.	plină la 80	W. B. Brown și E. H. Farmer (1935); J. van Loon și A. Steger (1931, 1938, 1941); W. Rose și G. S. Jamieson (1944)
96,5				sîmburi de <i>Licania rigida</i>	1,3	W. B. Brown și E. H. Farmer (1935)
				algele <i>Scenedesmus obliquus</i>		E. Klenk și W. Knipprath (1959)
83,5				semințe de <i>Parinarium laurinum</i> , <i>Impatiens balsamina</i>	50	E. H. Farmer și E. Sunderland (1935); M. Tsujimoto și H. Koyanagi (1933); T. Tutiya (1940); N. Kaufmann și M. Keller (1948); J. P. Riley (1951)
				semințe de <i>Typha angustata</i>		J. Shinozaki și S. Takumi (1942); D. E. Dolby și colab. (1942); E. Klenk și H. Debuck (1950)
50,5				semințe de <i>Picramnia lariri</i> , <i>camboila</i> și <i>lindeniana</i>	89,8	A. Arnaud (1892); B. Grützner (1893); C. Grimme (1912); A. Steger și J. van Loon (1933); P. B. Lumb și J. C. Smith (1952)

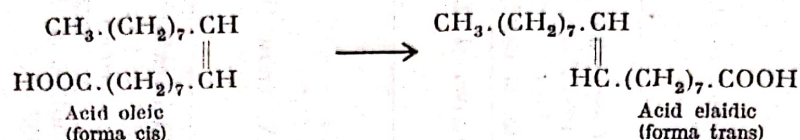
Tabela 33 (continuare)

p. t. °C	p. f. °C	n	[α] _D	Găsit în	% din total acizi grasi	Autori
38—40				semințe de <i>Santalum</i> sp., <i>Ximenia caffra</i> și <i>americana</i> , <i>Exocarpus</i> <i>cupressiformis</i>	4—20	M. K. Madhuranath și B.L. Manjunath (1939); L. P. Ligt- helm și A. M. Sch- wartz (1950, 1952); H. H. Hatt și A. Z. Szumer (1954); J. Grigor și colab. (1954); F. D. Gunstone și M. A. Mc Gee (1956); H. H. Hatt și colab. (1959/60); J. C. Crombie și J. C. Williams (1961)
				<i>Exocarpus cupressi- formis</i>		H. H. Hatt și colab. (1959/60); L. Crombie și J. C. Williams (1962)
				semințe de <i>Ximenia ca- ffra</i>		S. P. Ligthelm (1954)
39				semințe de <i>Onguekoa</i> <i>gore</i>	20	A. Steger și J. van Loon (1937); A. Castille (1940, 1947); H. K. Black și B. C. L. Weedon (1953)
	100— 108 _{0,17}	1,4558— 1,4565		<i>Exocarpus cupressi- formis</i>		H. H. Hatt și colab. (1959/60); L. Crombie și J. C. Williams (1962)
				„		H. P. Kaufmann și colab. (1942); A. Scher (1954)

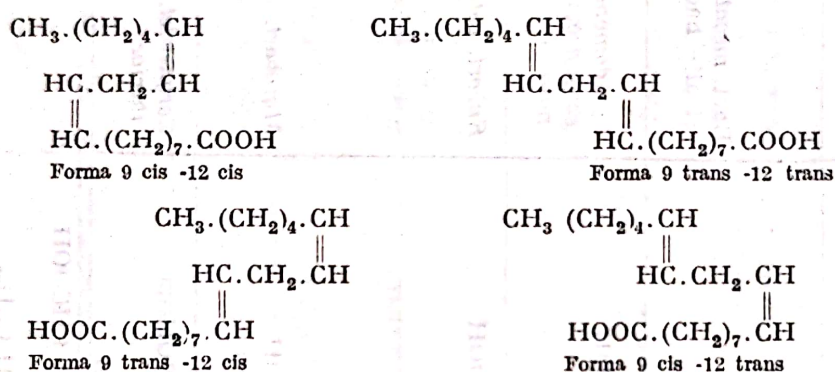
Tabela 34 (continuare)

C ₁₉	e) Acizi cu ciclu din 3 C Acid lactobacilic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	<i>Lactobacillus arabinosus</i> și <i>casei</i>	K. Hofmann și colab. (1953, 1956)
C ₄	d) Hidroxiacizi cu catenă normală Acid D(-)-β-hidroxibutiric	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH}$ OH	<i>Bact. megatherium</i> și alte bact.	M. Lemoigne (1946)
C ₁₀	Acid D(-)-β-hidroxidecanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHCH}_2\text{COOH}$ OH	<i>Pseudomonas pyocyanea</i> , <i>aeruginosa</i> și <i>viscosa</i>	S. Bergström și colab. (1946); F. G. Jarvis și M. J. Johnson (1949); T. Ohno și colab. (1953)
C ₁₄	Acid D(-)-β-hidroximirisic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CHCH}_2\text{COOH}$ OH	<i>Eubact. coli</i>	M. Ikawa și colab. (1953)
C ₆	e) Hidroxiacizi cu catenă ramificată, saturați și nesaturați Acid 3-hidroxi-2-metil-pentanoic	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OHCH}_3)\text{CHCOOH}$	<i>Mycobact. phlei</i>	G. A. Snow (1954)
C ₃₂	Acid corino-micolic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}(\text{OHCH}_3)\text{CHCOOH}$	<i>Corynebact. diphtheriae</i>	E. Lederer și colab. (1951/52); V. C. Pustovalov (1956)
C ₃₂	Acid corino-micolenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OHCH}_3)\text{CHCOOH}$	"	J. Pudles și E. Lederer (1953/54)
C ₅₂	Acid corinolic (corinic)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	"	E. Chargaff (1931); H. Takahashi (1948)

Acizii mono- și polienici există sub forme izomere cis-trans. Astfel acidul oleic se transformă sub acțiunea unor agenți chimici, ca de exemplu cantități mici de acid azotos, în acid elaidic



În gliceridele vegetale apare numai forma cis, adică acidul oleic. Numărul izomerilor cis-trans posibil crește cu numărul dublelor legături ale acizilor polienici. Astfel acidul linolic, cu două duble legături, poate exista sub patru forme izomere, una cis-cis, una trans-trans și două cis-trans



Se pare că în gliceridele vegetale există amestecuri de acizi polienici izomeri, în primul rând cu configurația cis. În cazul acidului linolic izolat din unele gliceride vegetale, au fost identificate două forme izomere, acizii α - și β -linolic, care dau prin bromurare derivați tetrabromurați cu proprietăți diferite.

Unii acizi grași, cum sînt acizii palmitic, stearic, oleic, linolic și linolenic se întîlnesc frecvent, în majoritatea gliceridelor vegetale, alții ca de exemplu acizii acetilenici se găsesc numai izolat, în gliceridele anumitor plante. În majoritatea gliceridelor vegetale predomină acizii grași nesaturați față de cei saturați, dar există și cazuri cînd predomină acizii grași saturați.

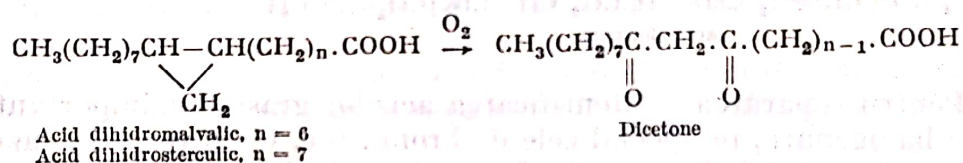
Interesantă este existența în uleiuri din diferite semințe a unor acizi aciclici octadecatrienici cu duble legături conjugate, izomeri, arătați în cele ce urmează (după C. J. Hopkins și M. J. Chisholm, 1962):

<u>Semințe de</u>	<u>Poziția</u> <u>dublelor legături</u>	<u>Configurația</u>
<i>Jacaranda chelonina</i>	8,10,12	cis, trans, cis
<i>Catalpa speciosa</i>	9,11,13	trans, trans, cis
<i>Momordia charantia</i>	9,11,13	cis, trans, trans
<i>Momordia balsamina</i>	9,11,13	cis, trans, cis
<i>Calendula officinalis</i>	8,10,12	trans, trans, cis
<i>Centranthus ruber</i>	9,11,13	cis, trans, trans
<i>Parinarium (Licania)</i>	9,11,13	cis, trans, trans
<i>Prunus mahaleb</i>	9,11,13	cis, trans, trans

În unele gliceride vegetale se găsesc în cantitate relativ mare acizi grași mai rar întâlniți. Acesta este de exemplu cazul acizilor malvalic și sterculic din unele *Malvaceae* și *Sterculiaceae*, după cum rezultă din următoarea tabelă (F. S. Shenstone și J. R. Vickery, 1961):

Planta	Ulei din	Acid %	
		malvalic	sterculic
<i>Malvaceae</i>			
<i>Malva parviflora</i>	frunze	6,9—13,9	3,1—6,1
„ <i>verlicillata</i>	„	1,5—3,7	0,3—0,8
<i>Gossypium hirsutum</i>	semințe	0,7—1,5	0,3—0,5
<i>Sterculiaceae</i>			
<i>Brachychton acerifolium</i>	semințe	6,1—8,1	1,4—1,9
„ <i>populneum</i>	„	8,9	1,1
<i>Sterculia foetida</i>	„	4,4	45,6

Acizii dihidromalvalic și dihitrosterculic dau dicetone prin oxidare cu KMnO_4 și periodat



Printre acizii grași mai rar întâlniți se găsesc și derivați ai acidului oleic, ca de exemplu acidul 12,13-epoxioleic din uleiul semințelor de *Vernonia anthelmintica* (F. D. Gunstone, 1954) și acidul (+) și (–)-treo-12,13-dihidroioleic din uleiul semințelor de *Vernonia colorata* (M. J. Chisholm și C. J. Hopkins, 1960).

În gliceridele microorganismelor se găsesc în general aceiași acizi grași ca și în plantele superioare, în primul rând acizii palmitic, stearic și oleic. Din lipidele unor bacterii au fost izolați însă câțiva acizi care nu au fost găsiți până în prezent în plantele superioare. Acești acizi participă nu numai la construcția gliceridelor, ci și a ceridelor (v. p.399) și lipidelor complexe (p. v. 402) microbiene. Structura multor acizi grași din microorganisme nu este încă complet elucidată. În tabela 34 sînt dați principalii acizi grași din microorganisme, ce nu au fost găsiți până în prezent în plante superioare și a căror structură este cunoscută. Printre acizii din microorganisme se găsesc hidroxiacizi, cum sînt acizii micolici și micolonici, cu un număr excepțional de mare de atomi de carbon în moleculă, C_{80} — C_{90} , cu structură încă incomplet lămurită (F. H. Stodola și colab., 1938; J. Asselineau și colab., 1951—1954).

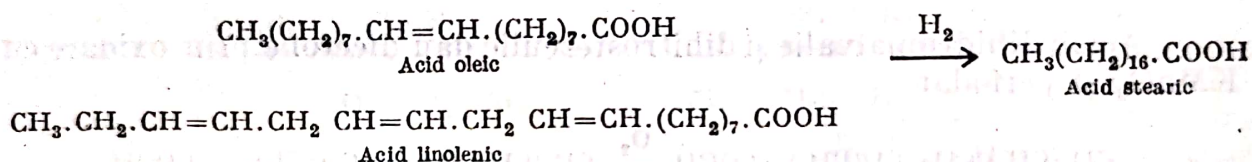
Proprietăți fizice. Acizii grași inferiori, acidul capronic și caprilic sînt uleioși, cei superiori de la C_{12} în sus, sînt solizi și pot fi cristalizați din alcool sau acetonă. Cei inferiori se solubilizează puțin în apă, datorită legăturilor de hidrogen care se stabilesc între gruparea carboxilică și moleculele de apă. Acizii grași cu greutate moleculară mare sînt practic in-

solubili în apă. Solvenții organici ca alcoolul, eterul, acetona, benzenul solvă acizii grași.

Constantele fizice ale diferiților acizi grași sînt date în tabela 33.

Proprietăți chimice. Acizii grași prezintă proprietățile chimice caracteristice acizilor organici. Sărurile lor cu metalele alcaline se solvă în apă formînd soluții coloide. Soluțiile apoase ale sărurilor acizilor grași superiori au tensiunea superficială mai mică decît aceea a apei. Acizii grași fiind acizi slabi, soluțiile sărurilor cu metalele alcaline prezintă datorită hidrolizei, reacție alcalină. Sărurile cu metalele alcalino-pămîntoase și cu metalele grele sînt greu solubile sau insolubile în apă.

Acizii grași nesaturați dau toate reacțiile caracteristice substanțelor cu dublă legătură etilenică respectiv acetilenică. Astfel prin hidrogenare catalitică acizii grași nesaturați sînt transformați în acizi grași saturați corespunzători, de exemplu acizii oleic și linolenic trec prin hidrogenare catalitică în acid stearic



Pentru separarea și identificarea acizilor grași sînt importante reacțiile de halogenare, în special cele de bromurare, cît și reacțiile de oxidare menajată la nivelul dublelor legături. Acidul oleic, de exemplu, dă prin bromurare un derivat dibromurat, cu p.t. 29°C, solubil în solvenți organici, acidul linolic un derivat tetrabromurat cu p.t. 114°C, greu solubil în eter de petrol, solubil în eter și benzen, iar acidul linolenic un derivat hexabromurat, cu p.t. 181°C, insolubil în solvenți organici. Oxidarea la nivelul dublelor legături, care se execută de obicei cu KMnO_4 în soluție slab alcalină, duce la formarea unor derivați hidroxilați, cu proprietăți caracteristice.

Acizii grași superiori manifestă acțiune antifermentativă, care se datorește formării unor combinații lipoproteice inactive (V. N. Tiho-mirova, 1959).

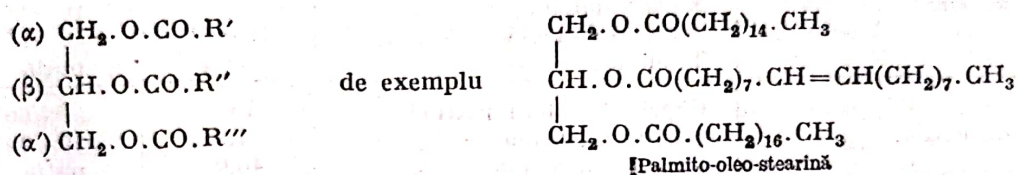
GLICERIDE VEGETALE

Prin gliceride vegetale se înțeleg amestecuri de diferite gliceride așa cum se obțin din țesuturile vegetale.

Clasificare. După consistența lor la temperatura camerei, gliceridele vegetale se pot clasifica în grăsimi sau unturi vegetale, mai mult sau mai puțin consistente, și în uleiuri, de viscozitate diferită. Această clasificare nu este însă rigidă, întrucît există gliceride vegetale semi-solide, pentru care se folosește atît denumirea de unt, cît și aceea de ulei, de exemplu untul sau uleiul de nucă de cocos.

După organul vegetal în care gliceridele apar în cantitate mai mare, se disting gliceride din pulpa fructelor și gliceride din semințe. Gliceridele se mai pot clasifica după T. P. Hilditch în funcție de acizii grași principali, adică în funcție de acizii care se găsesc în gliceridă în cantitate mai mare. După cum gliceridele pot fi folosite în alimentația omului, se disting gliceride comestibile și necomestibile.

Compoziție chimică. Gliceridele vegetale reprezintă în marea majoritate a cazurilor amestecuri de gliceride formate în primul rând din trigliceride mixte, corespunzătoare formulei generale



Trigliceridele mixte pot exista sub numeroase forme de izomerie de poziție, prin schimbarea între ele a resturilor de acizi. Alături de trigliceride cu trei resturi de acizi diferiți, se găsesc și trigliceride cu doi acizi diferiți sau cu același acid. Mono- și digliceride nu apar însă decât în cantitate foarte mică.

Prin cercetări sistematice ale gliceridelor din numeroase specii de plante s-au stabilit următoarele reguli generale cu privire la poziția acizilor grași în moleculă :

- acizii grași cu mai mult de C_{18} , saturați sau nesaturați, ocupă pozițiile 1 și 3 în molecula gliceridei ;
- acizii palmitic și stearic preferă de asemenea pozițiile 1 și 3 ;
- în poziția 2 se găsesc cel mai frecvent acizii oleic, linolic și linolenic (F. H. Mattson și R. A. Volpenheim, 1961).

În uleiurile vegetale predomină gliceridele cu un conținut ridicat în acizi grași nesaturați, pe când în grăsimile vegetale se găsesc din totalitatea acizilor grași prezenți, cam 60 % acizi saturați și 40 % acizi nesaturați.

În tabela 35 sînt date constituția și conținutul în diferite trigliceride ale cîtorva grăsimi și uleiuri vegetale, care variază în general mult după originea materialului analizat. De asemenea sînt date o serie de trigliceride care au fost numai identificate în cîteva grăsimi și uleiuri vegetale și trigliceride izolate din cîteva alge (H. J. Deuticke și colab., 1949).

În organele vegetale uleiurile și grăsimile se găsesc întotdeauna amestecate cu alte substanțe. În semințele și fructele necoapte gliceridele sînt însoțite de cantități mai mari de acizi grași liberi, ale căror concentrații scad treptat cu dezvoltarea fructelor pentru a dispărea aproape complet în epoca coacerii. În gliceridele vegetale se găsesc de asemenea steride, fosfatide, pigmenti, uleiuri eterice, vitamine, combinații organice cu sulf etc. Substanțele însoțitoare insolubile în apă, care nu sînt volatile la 100°C și nu se pot saponifica, sînt denumite „nesaponificabile”. Ele se găsesc în majoritatea uleiurilor și grăsimilor vegetale în cantitate de 0,2—4 %, în unele cazuri însă și în cantitate mai mare, chiar pînă la 10—20 %.

Tabela 35

Grăsimea sau uleiul	Triglicerida	p.t. °C	Conținutul
Constituția și conținutul în trigliceride ale citorva grăsimi și uleiuri vegetale			
Untul de babassu	Miristo-dilaurină Lauro-dimiristină Palmito-dimiristină	34,9 40,0 45,7	f. mult mult puțin
Untul de cacao	Oleo-palmito-stearină Oleo-distearină Stearo-dioleină Palmito-dioleină Trioleină	45-46 45-46 — 10-12 -4	36-52 % 19-25 % 10-18 % 9-15 % puțin
Untul de cocos	Caprilo-laurino-miristină Miristo-dilaurină Lauro-dimiristină	15 34,9 40,0	50-60 % 15-20 % puțin
Uleiul de măsline	Palmito-dioleină Stearo-dioleină Trioleină Linoleo-dioleină	10-12 — -4 —	} 45 % 30 % 25 %
Ulei de palmier (din pulpă)	Oleo-dipalmitină Palmito-dioleină Oleo-palmito-stearină Trioleină Stearo-dipalmitină Stearo-dioleină	27-28 10-12 45-46 -4 — —	31-43 % 31-41 % 10-11 % 6-12 % 3 % f. puțin
Ulei de palmier (din simbur)	Caprilo-miristo-oleină Miristo-dilaurină Lauro-dimiristină Palmito-distearină Miristo-dipalmitină	13,9 39,5 43-48 45,2 51,4	} mult puțin } f. puțin

Trigliceride identificate în diferite grăsimi și uleiuri vegetale

Seul de Borneo	Oleo-distearină	45-46
Untul de Mkanyi	Trimiristină	56,2
Untul de muscat	Trilaurină	45,6
Uleiul de dafin	Oleo-dipalmitină	27-28
Uleiul de soia	Oxistearo-distearină Stearo-dioxistearină Trioxistearină	69,5 74,9 89,4
Uleiul de ricin hidrogenat	Dihidrochaulmoogro-didihidro- hidnocarpină	30,7
Uleiul de chaulmoogro hidrogenat	Dihidrohidnocarpo-didihidro- chaulmoogrină	42,2
Ulei din algele <i>Chlorella</i>	Stearo-oleo-linolină și trilinolină	—
<i>Scenedesmus Nitzschia</i>	Stearo-linolo-linolenină	—
	Stearo-oleo-linolină și stearo- dilinolină	—

În tabela 37 sînt date principalele gliceride vegetale din pulpa fructelor și din semințe, clasificate după conținutul lor în principalii acizi grași. În această tabelă mai sînt indicate principalele constante fizice și chimice ale gliceridelor, conținutul în acizi grași (în % din totalul acizilor) și conținutul în nesaponificabile.

Conținutul gliceridelor vegetale în anumiți acizi grași determină utilizarea industrială a acestor gliceride (v. p. 360).

În formele cele mai primitive de viață acvatică se găsesc gliceride deosebit de complexe, care conțin în proporție foarte mare acizi grași polienici cu 18, 20 și 22 atomi de carbon în moleculă.

În multe uleiuri vegetale a fost pusă în evidență prezența unei substanțe avînd spectrul de fluorescență a benzo-3,4-pirenului (L. Yung și P. Marand, 1962).

Gliceridele animale sînt de asemenea trigliceride mixte, în constituția cărora intră în primul rînd acizii palmitic, stearic și oleic.

Proprietăți fizice. Proprietățile fizice și chimice ale gliceridelor sînt determinate în largă măsură de natura acizilor grași participanți.

Trigliceridele acizilor grași inferiori, cum sînt acizii capronic și caprilic, cît și trigliceridele acizilor grași nesaturați, se prezintă la temperatura camerei sub formă de lichide uleioase. Trigliceridele celorlalți acizi grași sînt substanțe cristaline. Punctul de topire al trigliceridelor mixte variază după natura acizilor grași participanți, după cum se vede din tabela 35.

La numeroase gliceride se constată anomalii ale punctului de topire, ele prezentînd puncte de topire duble sau triple. În aceste cazuri punctul de topire al gliceridei obținută prin cristalizare dintr-un solvent organic diferă de punctul de topire obținut în cazul cînd se răcește brusc glicerida topită și se încălzește din nou. Astfel, de exemplu tristearina cristalizată din benzen sau eter se topește la $72,2^{\circ}\text{C}$. În schimb tristearina topită și răcită brusc se topește mai întîi la $55,5^{\circ}\text{C}$ și dacă se continuă ridicarea temperaturii se solidifică din nou pentru a se topi a doua oară la $72,2^{\circ}\text{C}$, deci la aceeași temperatură ca tristearina cristalizată din solvenți. În condiții speciale de încălzire se obține și un al treilea punct de topire la $65,0^{\circ}\text{C}$. Tristearina care se topește la $55,5^{\circ}\text{C}$ și $65,0^{\circ}\text{C}$ este considerată ca reprezentînd o formă labilă, iar aceea care se topește la $72,2^{\circ}\text{C}$ este considerată drept forma stabilă.

La gliceridele sintetice se obțin chiar prin cristalizare din solvenți organici forme labile și stabile cu puncte de topire diferite. Anomalia punctelor de topire ale gliceridelor se explică prin existența unor forme diferite de cristalizare (polimorfism), determinată de așezarea diferită a moleculelor în cristale. La amestecul formei labile și stabile se constată depresiunea punctelor de topire.

Gliceridele vegetale sînt solubile în eter de petrol, eter, cloroform, sulfură de carbon și alți solvenți organici. În general solubilitatea scade cu creșterea greutății moleculare a acizilor grași participanți. Gliceridele care conțin acizi grași nesaturați sînt mai ușor solubile decît cele care conțin acizi grași saturați cu același număr de atomi de carbon.

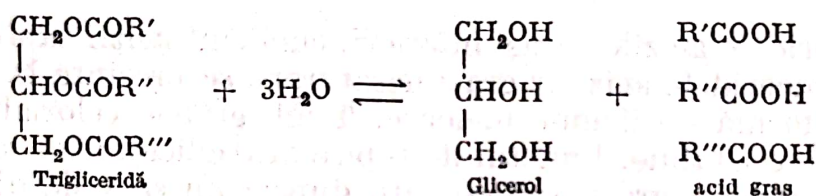
Densitatea și indicele de refracție al gliceridelor scad cu creșterea greutatei lor moleculare. Indicele de refracție al gliceridelor care conțin acizi grași nesaturați este mai mare decât cel al gliceridelor care conțin acizi saturați cu același număr de atomi de carbon.

Cu excepția gliceridelor ce conțin acizi grași cu atomi de carbon asimetrici (acid ricinoleic, acizi mono- și dienici ciclici), gliceridele nu deviază lumina polarizată. Totuși la aproape toate gliceridele vegetale se constată o slabă activitate optică, care se datorește în primul rând prezenței unor substanțe străine optic active, cum sînt de exemplu steroli.

Majoritatea gliceridelor vegetale suferă transformări la distilare, chiar dacă aceasta se execută în vid înaintat.

Proprietăți chimice. Comportările chimice ale gliceridelor corespund proprietăților chimice generale ale esterilor, completate cu cele ale glicerolului și ale acizilor grași participanți.

Hidroliza gliceridelor. Încălzite cu apă sub presiune trigliceridele sînt hidrolizate cu formare de glicerol și acizi grași, într-o reacție reversibilă (A. A. Sukov și P. J. Sestacov, 1905)



Hidroliza are loc în etape; se formează mai întîi o digliceridă, apoi o monogliceridă și în sfîrșit glicerol liber. Reacția este catalizată de către acizi minerali tari, ca HCl, H₂SO₄ și în special de acizi sulfonici, cum este de exemplu acidul benzensulfonic.

Hidroliza gliceridelor are loc și sub acțiunea enzimelor specifice, numite lipaze.

Amestecurile de trigliceride din materiile grase dau la temperaturi ridicate (300°C) sau în prezență de catalizatori la temperaturi mai joase (20–80°C) reacții de reesterificare. Aceste reacții constau în schimburi dintre resturile acizilor grași dintre două molecule de trigliceride diferite (reesterificare intermoleculară) sau în redistribuirea resturilor de acizi grași în interiorul aceleiași molecule de trigliceridă (reesterificare intramoleculară). Procesul poate fi dirijat în scopul obținerii unor trigliceride cu anumite proprietăți noi de importanță practică (P. A. Artamonov, 1960).

Saponificarea gliceridelor. Indicele de saponificare. Dacă se încălzește o trigliceridă în mediu apos sau mai bine alcoolic, cu hidroxizi alcalini (NaOH, KOH), alcalino-pămîntoși (Ca(OH)₂, Mg(OH)₂) sau cu oxizi ai metalelor grele (ZnO, PbO), are loc o hidroliză cu formare de glicerol și săruri ale acizilor grași. Reacția care este principal similară celei de hidroliză a gliceridelor arătată mai sus, poartă numele de saponificare. Ea decurge de asemenea în etape și este aproape totală dacă se lucrează cu un exces de bază. Sărurile acizilor grași care iau naștere în procesul de saponificare sînt numite săpunuri. Procesul de saponificare a uleiurilor

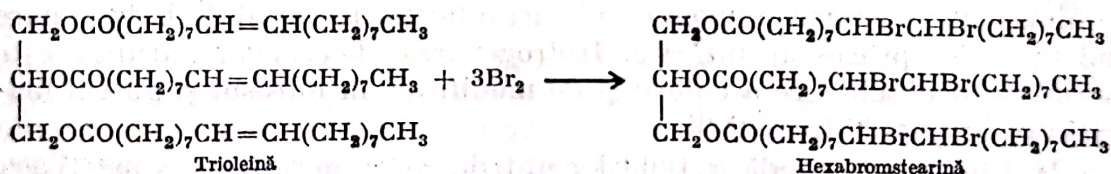
și grăsimilor naturale stă la baza fabricării industriale a săpunurilor de diferite categorii (moi, solide etc.).

Saponificarea diferitelor uleiuri și grăsimi necesită cantități variabile de hidroxizi, care sînt în funcție de constituția chimică a gliceridelor. Cu cît greutatea moleculară a gliceridei și deci a acizilor grași participanți este mai mare, cu atît cantitatea de hidroxid consumată în procesul de saponificare este mai mică. În consecință, determinînd cantitatea de hidroxid consumată se pot trage concluzii asupra naturii uleiurilor sau a grăsimii, respectiv a acizilor grași.

În chimia analitică a uleiurilor și grăsimilor se folosește pentru caracterizarea acestora, *indicele de saponificare* care reprezintă numărul de mg KOH necesar saponificării unei cantități de 1 g ulei sau grăsime. Acest indice constituie una dintre așa numitele constante ale diferitelor uleiuri și grăsimi și este înscris în tabela 37.

Transformarea în acroleină. În urma încălzirii la temperaturi ridicate în prezența aerului umed, gliceridele se hidrolizează parțial, iar glicerolul eliberat se transformă prin pierdere de apă în acroleină, după cum s-a arătat mai sus la descrierea glicerolului. Mirosul caracteristic, înțepător, de ulei sau grăsime arsă se datorește acroleinei.

Halogenarea gliceridelor nesaturate. Indicele de iod. Datorită prezenței dublelor legături în molecula acizilor nesaturați, gliceridele care conțin asemenea acizi se halogenează în contact cu halogeni, fiecare dublă legătură adînd doi atomi de halogen. Se obține astfel de exemplu din trioleină prin tratare cu brom, hexabromstearină, conform reacției



În consecință un ulei sau o grăsime fixează o cantitate cu atît mai mare de halogen, cu cît caracterul ei este mai nesaturat. Pentru caracterizarea unei gliceride naturale se folosește în practică „*indicele de iod*”, care reprezintă cantitatea de iod în g fixată de 100 g ulei sau grăsime. Din valoarea indicelui de iod, care este dat pentru diferitele gliceride vegetale în tabela 37, se pot trage concluzii asupra gradului de nesaturare, respectiv asupra constituției acizilor grași participanți și asupra proprietăților gliceridei.

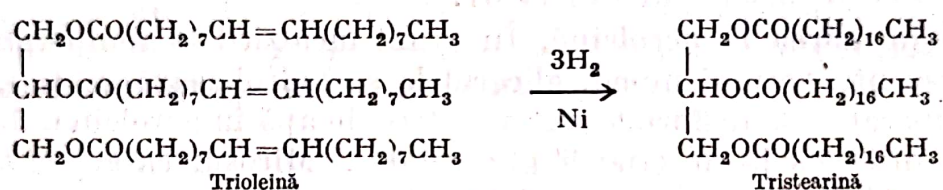
Deoarece adîția de iod decurge de multe ori cu viteză mică și cîteodată incomplet, se lucrează practic cu JCl, JBr sau cu Br₂, stabilindu-se în cazul din urmă indicele de brom (Wijs, 1898; W. Hanus, 1901; S. J. Šodzev, 1923; K. W. Rosenmund și W. Kuhnenn, 1923).

După cum se vede din tabela 37, indicele de iod ca și celelalte constante ale aceleiași gliceride vegetale variază de multe ori în limite destul de largi,

deoarece compoziția gliceridelor naturale depinde de condițiile climatice și pedologice de creștere a plantelor respective, cât și de epoca și de condițiile de recoltare a fructelor și semințelor.

Hidrogenarea gliceridelor nesaturate. Gliceridele nesaturate aditionează și hidrogen în prezență de catalizatori ca Ni, Pt, Pd. Fiecare dublă legătură se saturează cu doi atomi de hidrogen, conformându-se reacției clasice de hidrogenare catalitică a hidrocarburilor nesaturate descrisă de P. Sabatier și I. B. Senderens (1905).

În urma hidrogenării gliceridele nesaturate trec în gliceridele saturate cu același număr de atomi de carbon. De exemplu din trioleină se obține prin hidrogenare tristearină



Hidrogenarea catalitică a gliceridelor naturale are loc chiar la temperatura camerei (în solvenți organici), este însă accelerată dacă se lucrează la temperaturi ridicate și sub presiune.

Prin hidrogenare totală uleiurile și grăsimile ușor fuzibile sînt transformate în grăsimi consistente, cu puncte de topire în jurul a 60°C. Uleiurile hidrogenate poartă numele de uleiuri întărite, procesul de hidrogenare fiind numit și proces de întărire. Hidrogenarea gliceridelor naturale este însoțită de o deschidere a culorii și de modificări în mirosul și gustul materialului supus hidrogenării.

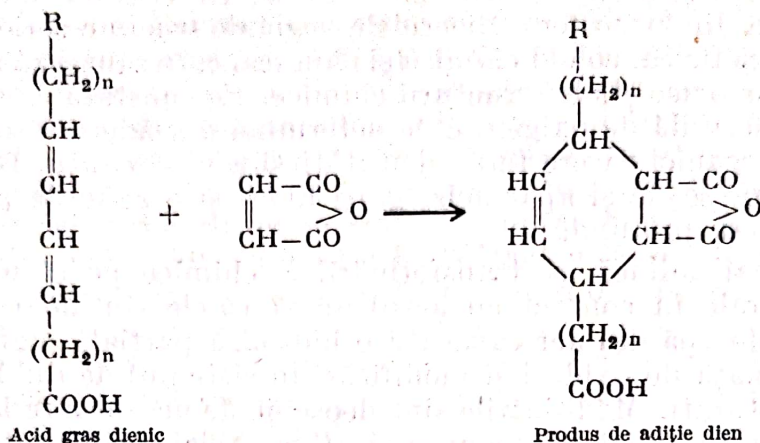
Hidrogenarea totală a 1000 kg unt de cocos necesită 7,8 m³ H₂, a aceleiași cantități de ulei de măsline 68,8 m³ H₂ și de ulei de mac 143,7 m³ H₂.

Hidrogenarea catalitică poate fi întreruptă într-un stadiu mai puțin avansat, purtînd în acest caz numele de hidrogenare parțială; aceasta duce la formarea unor grăsimi mai puțin consistente. În urma hidrogenării parțiale acizii polienici ca acizii linolic și linolenic, se transformă în acizi octadecenoici, izomeri cu acidul oleic (acizi izooleici).

În cazul cînd gliceridele conțin acizi grași nesaturați hidroxilați, cum este acidul ricinoleic, are loc în decursul hidrogenării și o detașare reductivă a grupării hidroxilice, care după condițiile în care se execută reducerea, poate să premeargă sau să succeadă saturarea dublei legături.

Reacția cu anhidrida maleică. Indicele dien. Gliceridele care conțin acizi grași polienici cu duble legături conjugate reacționează cantitativ

cu anhidrida maleică, conform schemei generale a reacțiilor dien (O. Diels și K. Alders, 1928), pentru a da produși de adiție ciclici, stabili



În cercetări de constituție și în chimia analitică a gliceridelor se folosește *indicele dien*, care reprezintă cantitatea de anhidridă maleică, în mg, care reacționează cu 100 g gliceridă, exprimată în cantitatea echivalentă de iod.

Transformări ale gliceridelor în contact cu atmosfera. Gliceridele suferă o serie de transformări în contact cu aerul.

Uscarea uleiurilor. Uleiuri sicative, semisicative și nesicative. Uleiurile cu grad mare de nesaturare, care conțin acizi grași polienici în cantitate mare și se caracterizează printr-un indice de iod ridicat, se usucă repede, atunci când sînt întinse în strat subțire pe o suprafață netedă și expuse contactului cu aerul. Ele formează în aceste condiții un film insolubil și rezistent, care poartă numele de linoxin. Uleiurile care prezintă această însușire se numesc uleiuri sicative. Indicele lor de iod este cuprins între 130 și 200. Uleiul sicativ uscat reprezintă un produs de oxidare și polimerizare, după cum se va arăta mai jos.

Uleiurile cu un grad mai mic de nesaturare, care conțin în primul rînd acizi grași nesaturați monoenici, se usucă în aceleași condiții într-un timp mai îndelungat și de multe ori incomplet. Ele se numesc uleiuri semisicative. Indicele lor de iod se situează între 95 și 130.

Uleiurile sărace în acizi grași nesaturați, care nu au proprietatea de a se usca, sînt numite nesicative. Indicele de iod al acestor uleiuri nu trece de valoarea maximă de 100.

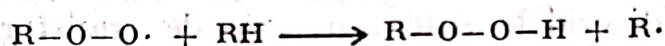
Delimitarea între uleiurile sicative și semisicative nu este rigidă; uleiurile cu indice de iod în jurul valorii de 130 se pot încadra în una sau alta din cele două categorii, ocupînd o poziție de tranziție.

Uleiurile vegetale sicative, importante din punct de vedere tehnic, sînt: uleiul de tung (Ind. J. 147—242), de in (Ind. J. 169—196) și de cîneapă (Ind. J. 140—172) (v. p. 360, utilizările practice ale gliceridelor vegetale).

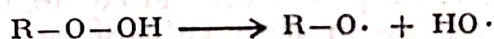
Uscarea uleiurilor este rezultatul unor transformări, deosebit de accentuate în cazul uleiurilor sicative, cum sînt :

Autooxidarea și polimerizarea gliceridelor. În contact cu oxigenul și vaporii de apă din atmosferă, gliceridele vegetale suferă o serie de transformări de natură fizică, coloid chimică și chimică, care cauzează modificări ale însușirilor lor fizice și ale structurii chimice. Se constată că ele absorb o cantitate apreciabilă de oxigen, care determină o scădere a solubilității lor în solvenți organici și o creștere a densității și a viscozității. Indicele de iod al gliceridelor scade și apar acizi grași liberi și o serie de produși de transformare mai profundă.

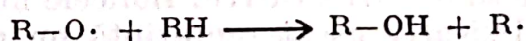
Analiza mai adîncă a transformărilor chimice pe care le suferă gliceridele naturale în contact cu aerul arată că ele sînt de natură complexă. Vaporii de apă din aer cauzează o hidroliză parțială a gliceridelor, dublată sau urmată de oxidări și modificări în sistemul de duble legături ale acizilor nesaturați. Modificările sînt deosebit de accentuate la uleiurile puternic nesaturate, adică la uleiurile sicative. Acizii nesaturați polienici suferă deplasări ale dublelor legături în tendința de a forma sisteme cu duble legături conjugate. Grupările metilenice active din catenele acizilor nesaturați, transformate în radicali, fixează oxigenul molecular, într-un proces de autooxidare în lanțuri, sub formă de radicali peroxidici, $R-O-O\cdot$. Acești radicali pot da naștere la hidroperoxizi prin extragere de hidrogen



Pe de altă parte hidroperoxizii se pot scinda catalitic sau termic în radicali $R-O\cdot$ și $HO\cdot$.



Radicalii $R-O\cdot$ se transformă prin extragere de hidrogen în $R-OH$



Radicalii $R-O-O\cdot$, $R-O\cdot$ și $R\cdot$ funcționează ca promotori ai reacției de autooxidare în lanțuri. Pe de altă parte acești radicali se pot asocia între ei spre a forma dimeri sau polimeri mai înalți. Legătura dintre moleculele polimerizate se poate face la nivelul dublelor legături, după mecanismul de polimerizare al olefinelor sau prin punțile de oxigen ale radicalilor $R-O-O\cdot$ și $R-O\cdot$. În cazul din urmă se formează polimeri oxigenați. Creșterea densității și a viscozității uleiurilor expuse contactului cu aerul și uscarea uleiurilor sicative se explică în primul rînd prin formarea unor astfel de polimeri.

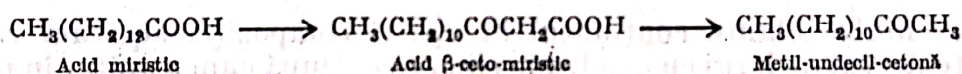
Acizii puternic nesaturați accelerează autooxidarea acizilor cu grad mai mic de nesaturare (F. D. Gunstone și T. P. Hilditch, 1946 ; S. Bergström și R. T. Holman, 1948).

Oxidarea și polimerizarea uleiurilor sicative poate fi grăbită artificial prin barbotarea de aer sau de oxigen în uleiul încălzit la $75-120^{\circ}\text{C}$, de

asemenea prin expunere la lumină solară sau ultravioletă și prin adăugare de substanțe cu acțiune catalitică, ca săruri de Mn, Pb, Co etc. Asemenea procedee se aplică pe scară mare în industria lacurilor și a vopselelor.

Rîncezirea gliceridelor. Alături de modificările arătate mai sus, gliceridele suferă în contact cu aerul și degradări oxidative, care duc la formarea de aldehide, cetone, acizi volatili, oxacizi etc. (K. Täufel și J. Müller, 1930). Multe din aceste substanțe sînt volatile și se caracterizează printr-un miros și gust neplăcut. Se vorbește în acest caz de alterarea sau rîncezirea uleiurilor. Principalii produși de degradare oxidativă care caracterizează uleiurile rîncezite sînt aldehidele heptilică, nonilică și epihidrinică (epoxidul de acroleină) (K. Täufel și F. K. Russov, 1933). Procesul de rîncezire este mult grăbit de lumină și umezeală. El este precedat de apariția hidroperoxizilor și peroxizilor arătați mai sus. Rîncezirea unui ulei poate fi pusă în evidență cu ajutorul reacției de culoare (roșie) pe care o dă cu floroglucina (reacția H. Kreis, 1899). Reacția se datorește prezenței aldehidei epihidrinice.

În procesul de alterare a uleiurilor pot interveni și microorganisme, în primul rînd ciuperci. Mai expuse sînt gliceridele care conțin acid mistic și omologii lui inferiori. Microorganismele produc o β -oxidare a acestor acizi, urmată de decarboxilare cu formare de metil-cetone (M. Stärkle, 1924)



Metilcetonele conferă uleiurilor astfel alterate un gust și miros caracteristic.

Pentru a evita oxidarea și alterarea uleiurilor, ele trebuie ferite de lumină, de contactul cu aer și de umezeală. Oxidarea uleiurilor poate fi oprită sau încetinită prin adăugarea unor substanțe funcționînd ca anti-oxidanți (hidrochinonă, metol, β -naftol etc.) (H. A. Mattil 1947). Uleiurile sau grăsimile rîncede se pot corecta prin fierbere în prezența unor substanțe adsorbante, cum este de exemplu cărbunele activ. Produșii de oxidare fiind adsorbiți și cei volatili eliminați prin fierbere, gliceridele rîncezite pierd din mirosul și gustul neplăcut.

RĂSPÎNDIRE ÎN REGNUL VEGETAL

După cum s-a amintit, gliceridele sînt răspîndite în toate organele și țesuturile vegetale. În cantitate mai mare ele se găsesc în semințe și în pulpa unor fructe.

În tabela 36 este dat conținutul mediu în gliceridele din pulpa unor fructe și semințe oleaginoase.

Tabela 36

Conținut mediu în gliceride

Denumirea plantei	Gliceride %	Denumirea plantei	Gliceride %
Pulpă (fructe proaspete)		<i>Elaeis guineensis</i>	50
<i>Elaeis guineensis</i>	27	<i>Eriodendron anfractuosum</i>	23
<i>Olea europaea</i>	25	<i>Fagus silvatica</i>	27
<i>Stillingia sebifera</i>	22	<i>Gossypium herbaceum</i>	23
Semințe (uscate la aer)		<i>Helianthus annuus</i>	30
<i>Aleurites triloba</i>	62	<i>Juglans regia</i>	59
<i>Arachis hypogaea</i>	45	<i>Linum usitatissimum</i>	37
<i>Attalea funifera</i>	67	<i>Papaver somniferum</i>	47
<i>Bassia Paskii</i>	51	<i>Persica vulgaris</i>	46
<i>Bertholletia excelsa</i>	68	<i>Prunus amygdalus</i>	48
<i>Brassica napus</i>	43	<i>Prunus armeniaca</i>	51
<i>Brassica rapa oleifera</i>	34	<i>Prunus cerasus</i>	39
<i>Camelina sativa</i>	30	<i>Prunus domestica</i>	37
<i>Cannabis sativa</i>	32	<i>Ricinus communis</i>	51
<i>Carya alba</i>	65	<i>Sesamum indicum</i>	55
<i>Carya olivaeformis</i>	70	<i>Sinapis alba</i>	30
<i>Cocos nucifera</i>	67	<i>Sinapis nigra</i>	27
<i>Corylus avellania</i>	55	<i>Soja hispida</i>	18
<i>Cucurbita Pepo</i>	37	<i>Stillingia sebifera</i>	60
		<i>Theobroma cacao</i>	50
		<i>Vitis vinifera</i>	12

La multe plante conținutul în ulei și compoziția acestuia variază în limite destul de largi cu condițiile climatice. După cum a arătat în primul rând S. Ivanov (1926), uleiurile plantelor crescute în regiunile nordice sînt mai bogate în acizi grași nesaturați decît cele crescute în regiuni mai calde.

Conținutul în ulei al semințelor și fructelor crește repede în epoca de coacere, de exemplu în cazul măslinelor de la 1,4% în iunie, la 29,2% în august și la 68,6% în noiembrie. În semințele necoapte uleiurile se găsesc sub formă de emulsie apoasă în protoplasma semilichidă, iar în semințele coapte sub formă de picături foarte mici în canalele gelului hidrofili în care s-a transformat protoplasma prin pierdere de apă (A. M. Goldayschi, 1947). Calitatea uleiului din fructele complet coapte sau răscoapte este în general mai puțin bună decît aceea a uleiului din fructele încă incomplet coapte.

În lipidele cloroplastelor de *Anthirrhinum majus* și *Allium porrum* s-au găsit prin cromatografie în fază gazoasă cantități mari de acid linolenic, cantități mai mici din acizii oleic, palmitic și stearic (H. Debuch, 1961).

Asupra conținutului în gliceride al diferitelor plante de cultură v. vol. III, compoziția chimică a principalelor plante de cultură.

Multe alge prezintă de asemenea un conținut ridicat în gliceride. În *Chlorella* s-au găsit în diferite stadii de dezvoltare 20—70% gliceride din substanța uscată (H. W. Milner, 1948), la *Scenedesmus* și *Ankistrodesmus* crescute în mediu sărac în azot s-a constatat un conținut de 30—35% gliceride în substanța uscată (H. S. Aach, 1952). În *Chlorella pyrenoidosa* s-au găsit 12,4% lipide totale, cu un conținut în acizi grași de 50%, dintre care 80% acizi nesaturați (R. F. Paschke și D. H. Whee-

ler, 1954). Algele marine brune sînt în general mai bogate în gliceride decît cele roșii (E. Takahashi și colab., 1933—1939).

În drojdia de bere s-au găsit 2,5—8% lipide din substanța uscată (O. Hinsberg și E. Roos, 1903/04; M. S. Newman și R. J. Anderson, 1933), alte drojdii sînt mult mai bogate în lipide, de exemplu *Torulopsis lipofera* 25—33% (T. P. Hilditch și R. K. Shrivastava, 1948), *Rhodotorula gracilis* 49,6% (J. Holmberg, 1948). Alte ciuperci sînt de asemenea bogate în lipide, respectiv gliceride, care formează și aici componentul principal al lipidelor, de exemplu *Penicillium chrysogenum*, 27% (Y. Abe, 1949, 1952), *Aspergillus sydovi* 8—12% (F. M. Strong și W. H. Peterson, 1934), *Phycomyces blakesleeianus* 19,5% (K. Bernhard și H. Albrecht, 1948), *Aspergillus nidulans* 45% (J. Singh și colab., 1955), *Secale cornutum* 30—33% (J. C. Hermann, 1869; J. B. Ganser, 1870) etc.

Conținutul în gliceride al ciupercilor superioare variază între 2 și 12% din substanța uscată, de exemplu la *Scleroderma vulgare* 2%, *Polyporus betulinus* 3,5%, *Lactarius scrobiculatus* 11—12% (J. Zellner, 1913, 1918) etc.

Gliceride au fost găsite și în bacterii (M. Nicolle și E. Alilaire, 1909).

ROL FIZIOLOGIC

Gliceridele constituie, îndeosebi în semințe, substanțe de rezervă, utilizate ca sursă de energie în dezvoltarea embrionului. Gliceridele din celelalte organe și țesuturi vegetale participă probabil alături de alte lipide la reglementarea fenomenelor de permeabilitate. Gliceridele pot interveni prin unitățile lor structurale în metabolismul general al plantei.

În decursul germinației semințelor are loc o intensă degradare a gliceridelor și transformarea lor, în primul rînd, în glucide (A. J. Ermacov și N. N. Ivanov, 1931; A. Zeller, 1935; R. Desveaux și M. Kogane-Charles, 1952 etc.).

PRINCIPII DE EXTRAGERE ȘI DE DETERMINARE

În scopuri analitice gliceridele se extrag din organele vegetale proaspete sau uscate, fin măcinate, cu solvenți organici, ca eter de petrol, tricloretilenă sau tetraclorură de carbon și se cîntărește reziduul după îndepărtarea solventului. Pentru determinări de constituție uleiurile extrase trebuie purificate, întrucît solvenții extrag și alte substanțe. Gliceridele se separă de fosfatide prin tratare cu acetonă, în care fosfatidele sînt insolubile. Separarea de steride și de substanțe nesaponificabile se face prin saponificare și epuizarea soluției saponificate cu eter; în stratul eteric trec sterolii (impurificați cu hidrocarburi, terpenoide, carotinoide etc.), iar în soluția apos-alkalină rămîn glicerolul și sărurile acizilor grași. Separarea acizilor grași între ei se face pe baza diferenței de solubilitate a sărurilor de Pb sau Li în solvenți organici, iar mai nou prin distilarea fracționată în vid a esterilor metilici. Pentru separarea și identificarea gliceridelor și a acizilor grași se folosește de asemenea cromatografia pe hîrtie (E. K. Alimova și G. D. Bolgova, 1960; A. G. Vereșciaghin, 1961) și în strat subțire (H. K. Mangold și colab., 1955, 1960—1962; H. P. Kaufmann și colab.,

1960—1962; C. B. Barrett și colab., 1962). Acizii polienici se pot determina spectrofotometric.

Pentru caracterizarea uleiurilor servesc, în afară de constantele arătate la proprietățile chimice, și alte caracteristice, ca indicele de aciditate (cantitatea de KOH în mg necesară neutralizării acizilor liberi din 1 g ulei), indicele Reichert-Meissel (cm^3 KOH n/10 necesari neutralizării acizilor grași volatili, solubili în apă, obținuți prin antrenare cu vapori de apă din 5 g ulei), indicele rodan (cantitatea de SCN în % adăugată de dubbele legături ale acizilor nesaturați, exprimată în cantitatea echivalentă de iod), indicele Polenske (cm^3 KOH n/10, necesari neutralizării acizilor grași totali, insolubili în apă, obținuți prin antrenarea cu vapori de apă din 5 g ulei) etc.

Extragerea industrială a uleiurilor din semințele oleaginoase se face după metodele: prin presare, cu solvenți sau după principiul Skipin. În primul caz semințele sînt mai întîi măcinate, pentru a obține o rupere a celulelor purtătoare de ulei, apoi încălzite, pentru coagularea proteidelor și mărirea fluidității uleiului. Presarea se face cu prese hidraulice sau mecanice. La metoda cu solvenți semințele măcinate se extrag în extractoare cu solvenți, dintre care cel mai economic este benzina ușoară. Adeseori metoda presării se combină cu metoda extragerii cu solvenți, spre a realiza un randament cît mai mare în ulei.

Metoda modernă sovietică Skipin se bazează pe observația că semințele măcinate, aduse la o anumită temperatură și un anumit grad de umiditate (14—16%), pun în libertate cea mai mare parte din ulei, care se scurge fără presare.

Uleiurile obținute după aceste metode constituie uleiul zis brut. Pentru purificare uleiul brut este mai întîi filtrat și apoi supus unor operații de rafinare, îndeosebi atunci cînd este destinat alimentației. Rafinarea constă într-o serie de operații succesive, ca demucilaginare, neutralizare, decolorare și dezodorizare.

Rezidiile care rămîn la extragerea uleiurilor prin metoda presării poartă numele de turte, iar cele de la extragerea cu solvenți se numesc șroturi. Ambele conțin încă ulei, proteide, amidon, celuloză și săruri minerale și constituie un material valoros în alimentația animalelor de fermă.

La noi în țară se folosesc pentru extragerea uleiurilor vegetale în primul rînd următoarele semințe: floarea-soarelui, in, cînepă, rapiță, soia, ricin, tutun, dovleac și bumbac.

UTILIZĂRI PRACTICE

Uleiurile și grăsimile vegetale au o largă întrebuințare practică. Majoritatea gliceridelor vegetale sînt comestibile și servesc în alimentație. Cercetările moderne au arătat că pentru sănătatea omului consumul uleiurilor vegetale, îndeosebi a celor puternic nesaturate, în locul grăsimilor de origine animală este de mare importanță.

Din uleiuri vegetale parțial sau total hidrogenate (uleiuri întărite), în amestec cu grăsimi animale, se prepară produsul numit margarină.

<i>Elacis guineensis</i> <i>Elacis Ekali Mohei</i>	Ulei de palmier
<i>Olea oleaster, Olea europaea sativa</i> " "	Ulei de măsline „ italianesc rafinat
<i>Stillingia sebifera</i>	Seu de stillingia (seul chinezesc)

<i>Attalea cohune</i>	Unt (ulei) de cohune
<i>Attalea funifera</i> syn. <i>Orbignya speciosa</i>	Unt de babassu
<i>Cocos nucifera</i> și <i>butyracea</i>	Unt (ulei) de nucă de cocos
<i>Elacis guineensis</i> și <i>melanococca</i>	Unt (ulei) din simburi de palmier
<i>Myristica fragrans</i> syn. <i>officinalis</i>	Unt de muscat
<i>Neolitsea involucrata</i>	Unt de neolitsea

<i>Allanblackia Stuhlmannii</i>	Unt de Mkanyi (<i>Allanblackia</i>)
<i>Butyrospermum Parkii</i> (arborele shea)	Unt de shea
<i>Madhuca (Bassia) latifolia</i>	Unt de mowrah
<i>Madhuca (Bassia) longifolia</i>	Unt de illipe
<i>Shorea aptera</i>	Seu de Borneo
<i>Theobroma cacao</i>	Unt de cacao

<i>Adansonia Grandidiari</i>	Ulei de Baobab
<i>Andropogon sorghum, Sorghum vulgare</i>	Ulei de sorg (germeni și coji)
<i>Avena sativa</i>	Ulei de ovăz (germeni)
<i>Bertholletia excelsa</i> și <i>nobilis</i>	Ulei de Para
<i>Carica papaya</i>	Ulei de papaya
<i>Cucurbita pepo</i>	Ulei de bostan
<i>Cyperus esculentus</i>	Ulei de cyperus (noduli subterani)
<i>Eriodendron anfractuosum</i>	Ulei de Kăpok
<i>Gossypium arboreum, herbaceum, barbadense, hirsutum</i>	Ulei de bumbac (de cotton)
<i>Gymnocladus canadensis</i>	Ulei de boabe de cafea
<i>Hordeum vulgare</i>	Ulei de orz (germeni)
<i>Oryza sativa</i>	Ulei de orez (germeni și coji)
<i>Panicum miliaceum</i>	Ulei de mei
<i>Pistacia vera</i>	Ulei de pistacu
<i>Secale cereale</i>	Ulei de secară (germeni)
<i>Terminalia catappa</i>	Ulei de catappa
<i>Tri ticum vulgare</i>	Ulei de grâu (germeni)
<i>Zea Mays</i>	Ulei de porumb

portocaliu brun-roșu	0,920 — 0,947	27—30	31—41 40,8	
galben-auriu sau verzui	0,906 — 0,910 0,9154 — 0,9195		(+)4—(-)6	1, 1,
	0,904 — 0,917	43—47	27—37	

	0,867 (100°)	22—26	21—24	
alb-gălbui	0,919—0,937	20—28	14—25	
alb-gălbui	0,924—0,934	25—30	19—24	

brun	0,8754	43—45		
galben-auriu	0,9168	23—24	17—27	
galben-deschis	0,919—0,924	23—31	18—25	
galben-verzui	0,9166	25—29	17—22	
galben	0,851—0,857	28—37	22—30	
	0,976—0,977	31,8—33,5	30,0—31,5	

c)

	0,9178	24—25	11—13	
	0,910 — 0,928	39—40	8—10	1,4
	0,910 — 0,924	8—20	3	
	0,9161—0,9174		0—4	
brun-deschis	0,9074 (20°)			
galben-verzui	0,918 — 0,927		—15—16	1
galben-auriu sau galben-brun	0,923		<3	
galben-portocaliu	0,917 — 0,937	26,2—31,6		1
roșu-brun (brut), galben (rafinat)	0,912 — 0,922	lichid	(-)6—(+)4	1,
	0,950 — 0,952	8—9	3—11	1,467
	0,9547			
	0,912 — 0,927		—(5—10)	1,467
	0,925 — 0,933		—(6—12)	
	0,917			
galben-brun	0,9274—0,9413			
galben-deschis	0,920	3,5		1
galben-brun	0,9236—0,9365			
galben-auriu	0,919 — 0,927	—9	—10—15	1,4725

Constante fizice și chimice ale principalelor gliceride vegetale și conținutul lor în acizi grași

n, °C	n_D^{40}	Ind. sap.	Ind. iod					
				caprilic	caprinic	lauric	miristic	palmitic

I. Gliceride vegetale comestibile

A. Din pulpa fructelor

-41 0,8	1,4531—1,4559 1,4482	196—210 206,3	51—57 50,2				0,5—5,9	35—43
(-)-6	1,4654—1,4687 (25°) 1,4672—1,4685 (25°)	185—196 183—188	80—85 77,8—84,5				0,1—1,1	7,0—14
-37	1,4546—1,4574	200—207	19—30				5,8	69,6

B. Din semințe

a) cu conținut ridicat în acid lauric și miristic

				7,5	6,6	46,4	16,1	9,3
-24	1,4494—1,4503	241—253	10—17	6,5	2,7	45,8	19,9	6,9
-25	1,4470—1,4497	246—268	8—10	8,5	6,2	47,2	18,0	8,3
-24	1,4495—1,4517	240—257	12—16	2,8	5,0	49,4	14,5	8,1
						1,5	76,6	10,1
		251,3	22,5		3	86	4	

b) cu conținut ridicat în acid palmitic, stearic și oleic

		188—189	37—38					3,1
-27	1,4629—1,4679	178—192	48—66				0,4	8,5
-25	1,4380—1,4610	187—196	50—68				1,0	16,0
-22	1,459—1,462	185—195	50—64					
30	1,4559—1,4573	190—197	27—34				1,5	21,5
31,5	1,456—1,458	193—195	33—38					24,4

c) cu conținut ridicat în acizi grași nesaturați și acid palmitic

13	1,4584	190—196	55—66				7,6	32,5
10	1,4570—1,4604 (30°)	172—186	99—116					
	1,4701	180—195	105—114					10,4
4	1,4643 (25°)	193—202	94—106				1,9	14,3
	1,4666 (20°)	189,5	72,6					11,94
16	1,4668—1,4685	188—197	119—134					13,0
3	1,4650 (25°)	190,4	88,4					17
	1,4605—1,4657	189—197	85—98				0,5	16,1
(+)-4	1,4630—1,4638	191—199	100—121 semisativ				0,3—3,3	19,6—21,9
11	1,4678—1,4778 (25°)	149—195	76—93		0,3			20,2—23,6
		181—185	105—115					10,3
10)	1,469—1,471 (25°)	183—192	100—115				0,1—0,2	16—18
12)	1,472 (25°)	170—194	120—136					12—14
		194,5	92,3				0,6	8,2
		173—178	110—130				2,5	8,8
	1,464 (30°)	193					1,0	28,5
	1,4745	182—191	101—128					12,8
15	1,4723—1,4743 (25°)	188—193	111—131					7,8

Acizi grași în % din totalul acizilor									
miristic	palmitic	stearic	arahic	oleic	linolic	linolenic	lignoceric	erucic	petroselinic
0,5-5,9	35-43	3-6		38-52 83,7	5-11				
0,1-1,1	7,0-14,7	1,0-3,6		76,4-85,8	4,0-12,2				
5,8	69,6	3,1		20,7					

16,1	9,3	3,3		9,9	0,9				
19,9	6,9			18,1					
18,0	8,3	2,5		6,3	1,7				
14,5	8,1	1,9		17,2	0,8				
76,6	10,1			10,5	1,3				
4				4					

	3,1	52,6		44,1	0,2				
0,4	8,5	35,9		49,9	5,3				
1,0	16,0	25,1	3,3	45,2	9,4				
1,5	21,5	39,0		38,0					
	24,4	34,5		39,1	2,0				

7,6	32,5			36,5	8,7				
	10,4			58,5	31,1				
1,9	14,3	2,7		58,3	22,8				
	11,94	5,49	0,32	79,84	2,22				
	13,0	6,0		37,0	44,0				
	17,3			67,6	15,2				
0,5	16,1	2,3	0,8	50,6	29,7				
0,3-3,3	19,6-21,9	1,3-2,7	0,1-0,7	24,6-35,2	41,7-50,7				
	20,2-23,6	1,1-9,1	2	12,4-20,2	25,7-37,6				
	10,3	6,4		20,5	61,8	1,0			
0,1-0,2	16-18	1,8-2,8	0,5-0,7	45-48	27-29		0,4-1,0		
	12-14			17,4-27,0	52,9-67,8				
0,6	8,2	1,6		69,6	20,0				
2,5	8,8	0,2		34,8	48,1	5,4			
1,0	28,5	4,0	0,8	40,9	22,9				
	12,8	1,0		30,0	44,1	10,8	0,3		
	7,8	3,5	0,4	30-46	40-56		0,2		

noceric	erucic	petroselinic	$[\alpha]_D$	Nesaponificabile
				0,2—0,3
			+0,21	0,5—1,4 0,68—1,80
				0,4
			+0,13	
			+0,07	0,3
			+3,0	2,1—2,5
			+1,12	2,1
				1,4—2,3
			+0,07	
				1,7—8,0
				1,3—2,6
				1,32
				0,6
			-0,03	0,7—1,6
				2—12
				4—6
4—1,0				
				0,35
				8,2—11,2
				0,54
0,3				2—5
0,2				1,3—2,5

Planta	Denumirea uzuală
<i>Anthemis mysorensis, Guisolia oleifera sau abyssinica</i>	Ulei de niger (ramtille)
<i>Cannabis sativa</i>	Ulei de cânepă
<i>Carthamus tinctorius</i>	Ulei de saflor
<i>Citrus limonum</i>	Ulei de lămii
<i>Corylus avellana</i>	Ulei de alune
<i>Cidonia vulgaris</i>	Ulei de gutui
<i>Fagus silvatica</i>	Ulei de fag
<i>Fragaria vesca</i>	Ulei de fragi
<i>Helianthus annuus</i>	Ulei de floarea-soarelui
<i>Hevea brasiliensis</i>	Ulei de hevea
<i>Hicoria pecan (Carya alba, amara, olivaeformis)</i>	Ulei de hicornia (de pecan)
<i>Juglans regia</i>	Ulei de nucă
<i>Linum usitatissimum</i>	Ulei de in
<i>Lycopersicum</i>	Ulei de tomate
<i>Morus alba și nigra</i>	Ulei de dud
<i>Nicotiana tabacum</i>	Ulei de tutun
<i>Olea europaea, sativa</i>	Ulei de simburii de măsline
<i>Papaver somniferum</i>	Ulei de mac
<i>Perilla ocimoides</i>	Ulei de perilla
<i>Pinus picea și excelsa</i>	Ulei de pin
<i>Pinus silvestris</i>	
<i>Pinus pinea</i>	
<i>Pinus monophylla</i>	
<i>Pirus communis</i>	Ulei de pere
<i>Pirus malus</i>	Ulei de mere
<i>Prunus amygdalus</i>	Ulei de migdale
<i>Prunus armeniaca</i>	Ulei de caise
<i>Prunus cerasus</i>	Ulei de cireșe
<i>Prunus domestica</i>	Ulei de prune
<i>Ribes grossularia</i>	Ulei de agrișe
<i>Ribes rubrum</i>	Ulei de struguri
<i>Rosa</i>	Ulei de măceș
<i>Rubus idaeus</i>	Ulei de smeură
<i>Sesamum indicum</i>	Ulei de sesam
<i>Thea sinensis</i>	Ulei de ceai (uleiul „tsubaki”)
<i>Torreya nucifera</i>	Ulei de caya
<i>Vitis vinifera</i>	Ulei de simburii de struguri

gălbui	0,923 — 0,926	— (7—15)	— (8—15)
verde deschis	0,924 — 0,932	— (17—21)	— 27,5
	0,922 — 0,927	— 5	— (13—20)
	0,920 — 0,922		
galben deschis	0,913 — 0,923		— 17—20
	0,9220		
galben deschis	0,9090 — 0,9237		— 17,0—1
	0,934 — 0,939		
	0,919 — 0,926	— (21—24)	— (16—18)
	0,922 — 0,932		2
	0,917		
incolor	0,924 — 0,926	— (16—20)	— (28—29)
auriu închis	0,929 — 0,937	— (16—20)	— (18—27)
	0,919 — 0,924		
	0,923 — 0,925		
	0,922 — 0,925		
galben-verzui	0,9187 — 0,9338 (20°)		
incolor sau slab galben-auriu	0,923 — 0,926	2	— (15—20)
galben	0,927 — 0,933		
	0,927 — 0,930		— (26—27)
	0,9168		
	0,913 — 0,919	— (12—15)	— (10—21)
	0,914 — 0,920	— (22—24)	— (4—22)
	0,920 — 0,927		
	0,915 — 0,920		
	0,922		
	0,923 — 0,929		
	0,928		
	0,931		
galben deschis	0,920 — 0,923	— (24—32)	— (3—6)
	0,9150 — 0,9168	— (21—28)	— (15—21)
	0,922 — 0,924		
galben-verzui	0,919 — 0,936	— (23—28,5)	— (10—24)

n_D^{40}	Ind. sap.	Ind. iod			
			caprilic	capriale	lauric

d) cu conținut ridicat în acizi grași nesaturați, sărace în acid palmitic

	1,466 — 1,468	189 — 198	126 — 138		
	1,4698 — 1,4736	190 — 194	140 — 172 sicativ		
	1,4731 — 1,4754	186 — 193	140 — 150		
	1,4717 (25°)	188 — 198	103 — 110		
	1,4612 — 1,4628	187 — 192	84 — 90		
	1,4729 (25°)	194,2	113 — 122		
,5	1,4689 (25°)	188 — 196	101 — 111		
	1,4790 (25°)	194	180		
	1,4675 — 1,4691	186 — 194	127 — 136		
	1,466 — 1,468	186 — 198	121 — 144		
	1,469 (25°)	189 — 198	97 — 107		
	1,4690 — 1,4710	188 — 194	143 — 162		
	1,4725 — 1,4751	187 — 195	169 — 196		
	1,4715 — 1,4728 (25°)	183 — 196	107 — 125		
	1,4735 — 1,4739 (25°)	190 — 192	140 — 144		
	1,4739 — 1,4770 (25°)	189 — 198	136 — 147		
	1,4636 — 1,4747 (25°)	187 — 198	68 — 86		
	1,4729 — 1,4751 (25°)	189 — 194	131 — 143		
	1,4730 — 1,4760	187 — 197	196 — 206		
	1,4718	191 — 193	150 — 170		
	1,4727 (25°)	197,5	121 — 127		
	1,4727 (25°)	189,5	119,8		
	1,4612 — 1,4702	189 — 196	91 — 102		
	1,4633 — 1,4725	188 — 197	80 — 83		
	1,4753 — 1,4769 (25°)	190 — 198	110 — 116		
	1,4679 — 1,4702 (25°)	188 — 199	91 — 104		
		188	171		
	1,4742 — 1,4770 (20°)	187 — 195	160 — 176		
	1,4775 (25°)	189 — 192	152 — 169		
	1,4760 (28°)	192 — 193	154 — 175		
	1,4647 — 1,4670	187 — 195	103 — 112		
	1,4620	188 — 197	78 — 82		
	1,477 (20°)	188	132 — 142		
	1,4610 — 1,4708	181 — 206	121 — 157		

Acizi grași în % din totalul acizilor

miristic	palmitic	stearic	arabic	oleic	linolic	linolenic
3,35	8,4	4,9	puțin	31,1	54,3	
	10,1			12,6	53,0	24,3
	4,2	1,6	0,4	26,3	67,4	0,1
0,2	3,2	1,7		91,9	3,0	
	9,1			45,1	31,6	4,2
	11,5—11,4			35—48	33—45	0,9—2,8
	5,5—6,5	2,4—		32,6—36,8	46,0 55,3	0,1
	3,5—3,7	1,6—2,9	0,6—0,7	34,1—42,0	52,0—58,5	
	7,3	9,1	0,3	28,5	32,9	20,5
urme	3,3	1,9	0,1	77,8	15,8	
	4,6—9,4	0,9		17,6—17,8	62,7—73,4	3,3—10,0
	5,4—6,7	3,0—3,5		2,3—12,5	23,2—69,6	18,4—50,2
	5,5—6,5	2,4		32,6—36,8	46,0—55,3	0,1
	„	„		„	„	„
	„	„		„	„	„
	6	4		83	7	
	4,8	2,9		30,0	62,2	
	6,7—7,6			3,9—10,7	33,6—44,3	44,2—49,0
5,4	0,7			42,4	49,3	7,6
	4,3	3,1		9,5	57,9	25,4
	5,4	0,6		48		
	2,9	0,4		58,5	32,5	
	3,1			77,0	19,9	
	2,6	1,2		64,6	31,8	
0,2	4,3	2,9	0,8	49,5	42,3	
	5,5—6,5	2,4		32,6—36,8	46,0—55,3	0,1
	„	„		„	„	„
	„	„		„	„	„
	„	„		„	„	„
	7,8	4,7	0,4	49,4	37,7	
	7,6	0,8	0,6	83,3	7,4	
	5,5—6,5	2,4		32,6—36,8	46,0—55,3	0,1

Tabela 37 (continuare)

ignocerie	erucie	petroselinie	$[\alpha]_D$	Nesaponificabile
puțin				0,3 — 0,6
				0,5 — 1,0
				0,5 — 0,9
				0,4 — 0,8
				0,5 — 0,7
				0,3 — 0,6
	hidroxiacizi 12,5			0,3 — 1,6
0,4				
				0,7 — 1,8
				0,4
				0,5 — 2,3
	hidroxiacizi 12,5			0,3 — 1,6
	„	„		
	„	„		3,0
				1,7 — 4,8
				0,4 — 0,6
				0,4 — 1,5
				0,5
				1,2
				0,3 — 1,0
urme				
				0,5 — 0,9
	hidroxiacizi 12,5			0,3 — 1,6
	„	„		1,8 — 2,3
	„	„		1,9 — 2,6
	„	„		1,9
			+ (0,8 — 1,6)	0,9 — 1,3
				0,2
	hidroxiacizi 12,5			0,3 — 1,6



Planta	Denumirea uzuală
--------	------------------

<i>Arachis hypogaea</i>	Ulei de arahide (alune americane, alune de
<i>Soja hispida</i>	Ulei de soia

<i>Brassica alba</i> sau <i>Sinapis alba</i>	Ulei de muștar alb
<i>Brassica nigra</i> sau <i>Sinapis nigra</i>	Ulei de muștar negru
<i>Brassica campestris</i>	Ulei de rapiță sălbatică
<i>Eruca sativa</i>	Ulei de Iamba

<i>Angelica silvestris</i>	Ulei de angelică sălbatică
<i>Anthriscus cerefolium</i>	Ulei de asmățui
<i>Apium graveolens</i>	Ulei de țelină
<i>Carum cervi</i>	Ulei de chimion
<i>Coriandrum sativum</i>	Ulei de coriandru
<i>Daucus carota</i>	Ulei de morcovi
<i>Foeniculum officinalis</i>	Ulei de molură (fenicul)
<i>Hedera helix</i>	Ulei de iederă
<i>Heracleum sphondylium</i>	Ulei de crucea voinicului
<i>Pastinaca sativa</i>	Ulei de păstîrnac
<i>Petroselinum sativum</i>	Ulei de pătrunjel

<i>Chlorella</i>	
------------------	--

<i>Cyltromyces</i>	
<i>Drojdie de bere</i>	Ulei de drojdie
<i>Oidium lactis</i>	

<i>Aleurites cordata vernicia, verrucosa, Fordii montana etc.</i>	Ulei de lemn sau de tung sau ulei chinez
<i>Cardiospermum halicabum</i>	Ulei de cardiosperm
<i>Croton tiglium</i>	Ulei de croton
<i>Hydnocarpus diferite soiuri</i>	Ulei de chaulmugra Ulei de hydnocarpus
<i>Ricinus communis</i>	Ulei de ricin

<i>Rhus verniciifera, succedanea și sylvestris</i>	Ceara de Japonia sau de sumach
--	--------------------------------

Culoarea	d_{15}^4	p.t. °C	p. s. °C
----------	------------	---------	----------

e) cu conținut ridicat

ămînt)	incolor gălbui	0,915—0,920	—(27—35)	0—3
	incolor gălbui	0,921—0,933	—(7—8)	—(8—18)

	galben	0,911—0,915	—(12—16)	(—8—16)
	galben închis	0,912—0,922	—(16—18)	—(11—18)
		0,910—0,922	—(11—22)	—(4—12)
		0,912—0,917	—(12—21)	—(8—12)

		0,9265		—9
		0,9236		—12
		0,9268		—7
		0,9267		—2
		0,9296		—6
		0,9304		—2
		0,9243		—14

		0,932—0,944	—(31—40)	—(17—21)
	galben	0,957	22—26	9—14
		0,955—0,960 (20°)	25—26	14—18
	gălbui	0,949—0,972	—13	—(10—18)

n_D^{40}	Ind. sap.	Ind. iod				
			caprilic	caprinic	lauric	miric

În acizi grași nesaturați, conținând și acid arahic și lignoceric

1,4624—1,4633	188—194	83—112				
1,4670—1,4686	188—195	103—139				0,08

f) cu conținut ridicat în acid erucic

1,4649	170—178	92—109				
1,4655	174—175	96—107				
1,4649—1,4654	167—181	94—106				
1,4705—1,4710 (25°)	169—176	95—108				

g) cu conținut ridicat în acid petroselinic

1,4672 (35°)	183,1	110,2				
1,4783 (35°)	178,1	94,8				
1,4710 (35°)	178,3	128,5				
1,4710 (35°)	176,8	108,8				
1,4723 (35°)	179,4	105,1				
1,4795	181,2	99,0				
1,4778 (35°)	176,5	109,5				

C. Din alge

		93—168				
--	--	--------	--	--	--	--

D. Din ciuperci și drojdii

	170	125,8				
	156,6	130,4				
	191,7—198	63,1—72,3				

II. Gliceride vegetale necomestibile

a) din semințe

1,5160—1,5240 (25°)	188—197	147—242				
1,4709	206	86,8				
	193—219	104—109				
1,4751—1,4771	197—215	95—105				
1,4717—1,4789	197—208	92—103				conțin în
1,4705—1,4720	176—187	81—90				

b) de pe frunze

220	4,13				conține acizii palmitic (
-----	------	--	--	--	---------------------------

Acizi grași în % din totalul acizilor									
	palmitic	stearic	arahic	oleic	linolic	linolenic	hizoceric	erucic	petroselinic

1,1	6-8,6 6,8-9,8	2,6-6,3 2,4-5,5	53-71 22,6-33,7	13-27 25,3-53,8	2,2-6,5	5,2-7,1 0,2-0,95	0,1		
-----	------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------	---------------------	-----	--	--

	2,0		28,0	14,5	1,0	1,0	1,0	52,5	
	2,0		24,5	19,5	2,0		2,0	50,0	
	0,8-2,0		20,2-39,3	11-15	1,0-3,7		1,0-2,4	45,2-57,2	
		4,2	28,7	12,4	2,1		1,8	46,3	

	4		44	33					19
	5		0,5	53,5					41
	3		26	20,0					51
	3		40	31					26
	8		32	7					53
	4		14	24					58
	4		22	14					60
	5		20	13					62
	4		52	25					19
	1		32	21					46
	3-4		12-15	6-14					70-76

	8-17	0,4-4	acizi nesaturați	C ₁₆ 18-29 %	C ₁₈ 54-68 %	
--	------	-------	------------------	-------------------------	-------------------------	--

	6,9	11,8	40,7	40,7				
	9,5	5,9	47,6	2,9				
	42,8		41,2	11,8	0,12			

	4,1	1,3		14,9			79,7		
	3	2	10	22	8	8		42	

conține acizii lauric, miristic, palmitic, stearic, oleic și tiglic									
primul rând acizi monoenici ciclici (vezi tabela 33)									
		0,3		7,2	3,6				

0 %), stearic, puțin acid oleic și linolic și 7 % acizi bibazici, C₁₉ - C₂₃. În primul rând acid japonic

glicerio	erucic	petroselinic	$[\alpha]_D$	Nesaponificabile
----------	--------	--------------	--------------	------------------

0,1				0,3—0,1 0,5—1,5
-----	--	--	--	--------------------

1,0	52,5			
2,0	50,0			
1,0—2,4	45,2—57,2			0,5—1,5
1,8	46,3			0,8—1,5

		19		
		41		1,45
		51		0,79
		26		2,74
		53		1,14
		58		1,53
		60		3,68
		62		
		19		
		46		
		70—76		2,18

54—68 %				
---------	--	--	--	--

				9,9
				19,6 (Squalen 16,3 %)
				1—1,5

79,7	42			0,4—1,0
				0,3
				0,4—1
			ricinoleic 87,8	0,3—0,6

japonic				
---------	--	--	--	--

Uleiurile sicative, cum sînt în primul rînd uleiul de in și de tung, au o largă aplicație în industria lacurilor și vopselelor, datorită proprietății lor de a se usca la aer (v. paragraful asupra oxidării și polimerizării gliceridelor). Adeseori se utilizează în aceste industrii și amestecuri de uleiuri sicative cu uleiuri semisicative, de exemplu ulei de in în amestec cu ulei de floarea-soarelui. Mult utilizat în industria lacurilor este uleiul de in fiert, care se obține prin încălzirea uleiului de in la 200—300°C, în prezență de oxizi metalici (de Co, Mn, Pb).

Uleiul de in se folosește de asemenea la fabricarea linoleului. Acest produs reprezintă un amestec de ulei de in oxidat (linoxin), cu făină de lemn sau de plută, cu adaos de rășini și coloranți. Acest amestec se aplică prin presare pe o pînză rezistentă.

Unele uleiuri vegetale servesc ca materie primă în industria săpunurilor. La fabricarea săpunurilor de calitate bună se utilizează îndeosebi unturile și uleiurile cu un conținut ridicat în acid lauric și miristic, cum sînt uleiul de palmier, cocos etc. (v. tabela 37).

Viscozitatea mare a uleiului de ricin, care se datorește conținutului ridicat în acid ricinoleic, permite utilizarea acestui ulei ca lubrifiant. Uleiurile cu conținut ridicat în acizi ricinoleic și oleic sînt folosite la fabricarea uleiurilor sulfonate, care servesc de exemplu ca agenți de udare în industria textilă.

În amestec cu uleiuri minerale, uleiurile vegetale sînt folosite ca uleiuri de uns.

Multe uleiuri vegetale, ca uleiul de sesam, de ricin etc. sînt utilizate în industria farmaceutică.

Acizii grași saturați, ca acizii palmitic și stearic, obținuți de obicei în amestec prin hidroliza gliceridelor, servesc la fabricarea lumînărilor. Glicerolul rezultat în procesul de hidroliză are numeroase aplicații, în industriile textilă, alimentară, farmaceutică, a materiilor explozive etc.

STERIDE ȘI STEROLI. FITOSTERIDE ȘI FITOSTEROLI

Steridele din regnul vegetal, numite fitosteride, constituie o familie de esteri simpli foarte răspîndiți, care apar — de obicei în cantitate foarte mică — în toate celulele vegetale. Ei sînt esteri ai acizilor grași superiori cu monoalcooli superiori secundari, tetraciclici, numiți fitosteroli sau fitosterine. În cantitate ceva mai mare fitosteridele apar în semințele leguminoaselor și cerealelor. Ele se găsesc întotdeauna în amestec cu fitosteroli liberi și cu gliceride, care se extrag cu solvenți organici care solvă lipidele.

Fitosteridele și fitosterolii se aseamănă mult în privința structurii și a proprietăților lor, cu zoosteridele și zoosterolii din regnul animal.

Interesantă este constatarea că în unele organe vegetale, îndeosebi în flori, se găsesc steroli, ca oestriolul și oestrona, care fac parte din grupul hormonilor sexuali cu structură steroidă din regnul animal.

În ultimul timp au fost găsiți în plante și unii steroli, cum este colesterolul și unii derivați ai acestuia, astfel încît clasificarea sterolilor în fito- și zoosteroli a pierdut din rigurozitate.

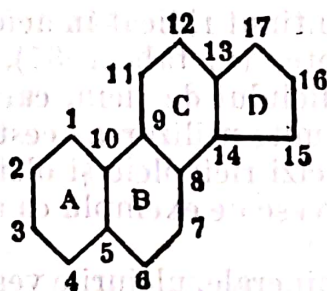
UNITĂȚI STRUCTURALE ALE FITOSTERIDELOR

Unitățile structurale ale fitosteridelor sînt alcoolii policiclici numiți fitosteroli și unii acizi grași superiori.

Acizi grași. Fitosterolii în fitosteride sînt esterificați de obicei cu acizii palmitic, stearic sau oleic, care au fost descriși la gliceride (v. p. 325).

Identificarea acidului gras participant întîmpină de multe ori dificultăți, din cauza cantităților foarte mici în care se găsesc multe fitosteride și a dificultăților de izolare a acestora sub formă de esteri.

Fitosteroli (fitosterine). Structură chimică generală. Fitosterolii sau fitosterinele sînt monoalcooli secundari cu structură steroidică, care derivă de la ciclopentanoperhidrofenantren, numit și steran

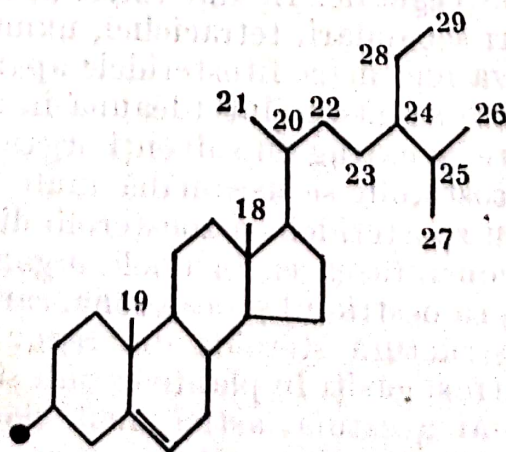


Ciclopentanoperhidrofenantren (steran)

Nucleul tetraciclic poartă în cazul fitosterolilor substituenți la C_3 , C_{10} , C_{13} și C_{17} și dispune în majoritatea cazurilor de una sau două duble legături. Cei mai mulți fitosteroli au deci caracterul unor substanțe nesaturate.

Toți fitosterolii au comun o grupare $-OH$ la C_3 și cîte o grupare $-CH_3$ la C_{10} și C_{13} . Ei se deosebesc prin poziția dublei sau a dublelor legături din nucleul tetraciclic, cît și prin substituentul de la C_{17} , care este o catenă alifatică saturată sau nesaturată, formată din 9 sau 10 și în cazuri excepționale din 8 atomi de C.

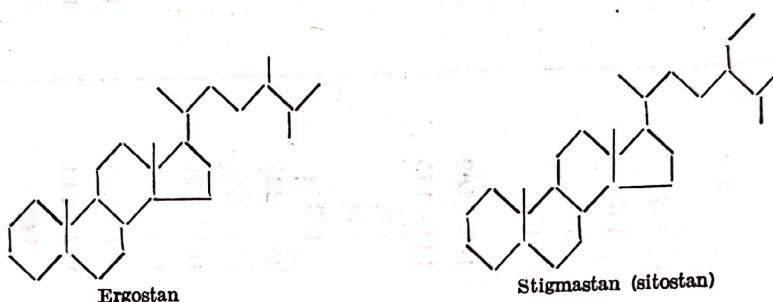
Formula β -sitosterolului, cel mai răspîndit fitosterol din plantele superioare, ilustrează poziția și natura substituenților grefați pe ciclul pentanoperhidrofenantrenic.



β -Sitosterol

Numai în cazuri rare se întâlnesc în natură fitosteroli care nu prezintă dublă legătură nici în nucleul tetraciclic, nici în catena laterală alifatică. Aceste substanțe se numesc, spre deosebire de steroli nesaturați, stanoli. Substanțele nesaturate obținute prin saturarea parțială cu hidrogen a unui sterol care conține mai multe duble legături, sînt numite stenoli.

Înrudite structural cu steroli sînt substanțele cu structură steroidică, care constituie agliconul unor glicozizi (v. vol. II), cît și o grupă de triterpenoide tetraciclice (v. vol. II). Spre deosebire de acestea din urmă, care conțin 30 atomi de carbon în moleculă, steroli sînt formați — cu unele excepții — din 28 sau 29 atomi de carbon. Steroli cu 28 atomi de carbon derivă de la hidrocarbura ergostan și cei cu 29 atomi de carbon de la stigmastan (sitostan)



Unele substanțe considerate ca făcînd parte din fitosteroli conțin mai puțin de 28 sau mai mult de 29 atomi de carbon în moleculă.

Din cauza analogiei structurale dintre fitosteroli și terpenoide tetraciclice, cele două grupe de substanțe sînt tratate cîteodată împreună. Din punct de vedere fitochimic ele constituie însă două grupe de substanțe distincte, întrucît steridele și steroli liberi se găsesc în organele vegetale aproape întotdeauna înglobate în gliceride, pe cînd triterpenoidele tetraciclice sînt în marea majoritate a cazurilor componenți ai uleiurilor eterice. De aceea triterpenoidele tetraciclice sînt tratate în capitolul asupra uleiurilor eterice.

O structură întrucîtva deosebită de aceea a fitosterolilor obișnuiți prezintă steroli cu acțiune oestrogenă, care nu dispun de catenă laterală alifatică la C_{17} .

Proprietăți fizice. Toți steroli sînt substanțe solide (steros = solid) care cristalizează ușor din solvenți organici (acetonă, etanol etc.). Cristalele se prezintă de cele mai multe ori ca plăci alungite, avînd formele arătate în figura 13.

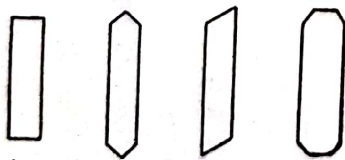


Fig. 13. — Forma cristalelor de fitosteroli.

Principalii fitosteroli sînt puternic levogiri, dar există și fitosteroli slab levogiri și dextrogiri.

Fitosteroli puri au puncte de topire nete, de asemenea esterii lor cu acizi inferiori (v. tabela 38).

Fitosteroli prezintă maxime de absorbție caracteristice în ultraviolet și spectre caracteristice în IR, care servesc la identificare și la stabilirea structurii.

Tabela 38

Proprietăți fizice ale fitosterolilor cu structură cunoscută (în ordine alfabetică)

Denumirea substanței	Formula brută	Forma de cristalizare	p. t. °C		
			sterol liber	acetat	$[\alpha]_D$ în cloroform
a) Steroli din plante superioare					
$\Delta^5:6$ -Avenasterol	$C_{29}H_{47}OH$	foițe (metanol)	137		-37,6°
$\Delta^7:8$ -Avenasterol	$C_{29}H_{47}OH$	ace (metanol)	145		+8,75°
Brassicasterol	$C_{28}H_{45}OH$	foițe (etanol)	148	157—158	-64,4°
Campesterol	$C_{28}H_{47}OH$	cristale (acetona)	158	147	-33°
Corbisterol ($\Delta^7:8$ -dehidro-stigmasterol)	$C_{29}H_{45}OH$		167—169		
Ergostanol	$C_{28}H_{49}OH$	ace (metanol)	144—145		+15,9°
22-Hidroxi-colesterol	$C_{27}H_{44}(OH)_2$		186	101	-39°
24-Metilen-colesterol (calinasterol)	$C_{28}H_{45}OH$		142		-35°
Oestriol	$C_{18}H_{21}(OH)_3$		280—285		+30°(piridină) +66,7°(etanol)
Oestronă	$C_{18}H_{21}O(OH)$		254—256		+152...+159°
Peniocerol	$C_{27}H_{44}(OH)_2$		168—171		+59°
α_1 -Sitosterol	$C_{29}H_{47}OH$	ace (etanol)	164—166	137	-1,7°
α_2 -Sitosterol	$C_{30}H_{49}OH$	ace (etanol)	156	124—126	+3,5°
α_3 -Sitosterol	$C_{29}H_{47}OH$	foițe (etanol)	142—143	152—153	+5°
β -Sitosterol (cinchol)	$C_{29}H_{49}OH$	foițe (metanol)	140	127—128	-37°
γ -Sitosterol	$C_{29}H_{49}OH$	foițe (etanol)	148	143—144	-43°
β -Sitostanol (stigmastanol)	$C_{29}H_{51}OH$	foițe (etanol)	140—146	137—141	+25°
γ -Sitostanol	$C_{29}H_{51}OH$	foițe (etanol)	146—148	143—144	+19°
α -Spinasterol	$C_{29}H_{47}OH$	foițe (eter sau etanol)	172—173	187	-3,7°

β -Spinasterol	$C_{29}H_{47}OH$	cristale (etanol)	148–150	153–155	+5,9°
γ -Spinasterol	$C_{29}H_{47}OH$		160	140	0°
δ -Spinasterol	$C_{29}H_{47}OH$		143–144	133	+6,2°
Stigmasterol	$C_{29}H_{47}OH$	cristale (etanol)	170	144	–51°
$\Delta^{7:8}$ -Stigmastenol	$C_{29}H_{49}OH$	ace (metanol)	146		+9,1°
$\Delta^{22:23}$ -Stigmastenol	$C_{29}H_{49}OH$		159	144–145	+2°
<i>b) Steroli din alge</i>					
Colesterol	$C_{27}H_{45}OH$	plăci (etanol)	149	114,3	–39°
Condriasterol	$C_{29}H_{47}OH$	cristale (cloroform)	168–169		–1...–2°
22-Dehidrocolesterol	$C_{27}H_{43}OH$		134,5–135,5	126–126,5	–56,9°
Fucosterol	$C_{29}H_{47}OH$	cristale formă de pană (metanol)	124	118–119	–42°
Sargasterol	$C_{29}H_{47}OH$		130		–47,5°
<i>c) Steroli din ciuperci</i>					
Ascosterol	$C_{28}H_{45}OH$	foițe (metanol)	146–147	152–153	+45,1°
$\Delta^{14:15}$ -Dehidroergosterol	$C_{28}H_{41}OH$	ace (eter)	198–201	164–167	–396°
$\Delta^{24:28}$ -Dehidroergosterol	$C_{28}H_{41}OH$	plăci	118–120		–78°
α -Dihidroergosterol	$C_{28}H_{45}OH$	cristale (etanol)	172–175	157–158	–109°
Episterol	$C_{28}H_{45}OH$	ace (metanol)	150–151	160–162	–5°
Ergosterol (provitamina D ₂)	$C_{28}H_{43}OH$	plăci (etanol)	160–163	179–181	–133°
Faecosterol	$C_{28}H_{45}OH$	foițe (metanol)	160–162	159–161	+42°
Fungisterol	$C_{28}H_{47}OH$	plăci (acetona)	149	157	–0,21°
Pirocalciferol	$C_{28}H_{43}OH$	ace (metanol)	93–95		+502°
Zimosterol	$C_{27}H_{43}OH$	plăci (metanol)	108–110	106–108	+49°

Stereoizomeria și conformația sterolilor. Substituenții care se găsesc grefați pe atomii de carbon ai tetraciclului ABCD (v. p. 362), pot ocupa față de planul ciclului două poziții diferite, deasupra sau dedesubtul planului. Dacă se consideră gruparea $-\text{CH}_3$ de la C_{10} așezată deasupra planului, atunci substituenții așezați în partea opusă, deci dedesubtul planului, se însemnează cu α sau trans, iar cei așezați de aceeași parte cu gruparea $-\text{CH}_3$ de la C_{10} , cu β sau cis. În reprezentarea grafică substituenții cis (β) se leagă de atomul de C cu o linie continuă, eventual groasă, iar substituenții trans (α), cu o linie punctată.

Pentru a indica că un substituent așezat la joncțiunea unor cicluri se găsește deasupra planului se folosește, în scrierea schematică a formulelor,



reprezentarea atomului de carbon care poartă un astfel de substituent cu un punct îngroșat, după cum este arătat mai sus.

Forme stereoizomere apar la fitosteroli datorită poziției cis sau trans a substituenților de la C_3 și C_5 din tetraciclu și la C_{20} și C_{24} de la catena alifatică, deci a grupării $-\text{OH}$ de la C_3 , a atomului de hidrogen de la C_5 și a grupării $-\text{CH}_3$ sau C_2H_5 de la C_{20} și C_{24} . Sterolii având gruparea $-\text{OH}$ de la C_3 în poziția trans se notează cu prefixul epi-, iar cei cu atomul de hidrogen de la C_5 în poziția trans cu prefixul alo-. La toți fitosterolii atomul de hidrogen de la C_8 se găsește în poziție cis (β), iar cel de la C_9 și C_{14} în poziție trans (α). De aceea la scrierea formulelor de structură ale fitosterolilor nu se indică configurația la atomii de carbon arătați, decât atunci când există abateri față de regula generală.

În cazul când orientarea unui substituent sau a atomului de H nu este încă precizată, el se leagă de atomul de carbon cu linie ondulată ($\text{C}\sim\text{R}$).

Numai la unii steroli din grupul toxicelor cardiace (v. vol. II) mai apar stereoizomeri și din cauza poziției substituentului de la C_{14} .

Fitosterolii nesaturați izomeri care se deosebesc prin poziția dublei legături se înseamnă cu prefixul izo-.

În toți sterolii nucleul B este unit cu nucleul C și acesta cu nucleul D prin legături trans, ca în cicloparafina trans-decalina. Nucleul A poate fi legat de nucleul B prin legături cis, ca în cis-decalină sau prin legături trans ca în trans-decalină, dând naștere la steroli izomeri, care formează în primul caz seria normală sau $\text{C}_5\beta$ și seria alo sau $\text{C}_5\alpha$.

Molecula sterolilor are prin analogie cu ciclohexanul conformația scaun. În consecință atomii de hidrogen și substituenții pot fi legați de nucleu axial sau ecuatorial, ceea ce prezintă importanță în transformările chimice ale sterolilor, întrucât substituenții cu orientare ecuatorială sînt în general mai reactivi decât cei cu orientare axială, de exemplu gruparea hidroxică ecuatorială este mai ușor acetalată decât una care, ocupînd

aceeași poziție în nucleu, este orientată axial. Orientarea axială sau ecuatorială poate fi dedusă de multe ori din spectrul în IR.

Proprietăți chimice. Fitosterolii se esterifică ușor, de exemplu prin fierbere cu anhidridă acetică. Esterii servesc la caracterizarea diferiților fitosteroli. Hidroliza esterilor are loc cu ușurință.

Majoritatea fitosterolilor fiind nesaturați, se pot hidrogena catalitic parțial sau total și pot adăuga halogeni. Cei cu duble legături conjugate, ca de exemplu ergosterolul, formează produși de adădire cu anhidrida maleică. Dublele legături ale fitosterolilor se pot titra cu acid perbenzoic.

Cu digitonina (saponină, vol. II) fitosterolii dau combinații moleculare greu solubile, putând anihila în consecință acțiunea hemolitică a saponinelor.

În urma introducerii de acid cianic gazos în soluția unui fitosterol, se obține un alofanat, de exemplu în cazul ergosterolului, ergosteril-alofanatul.

Fitosterolii dau o serie de reacții de culoare caracteristice, dintre care cele mai importante sînt :

1. Reacția E. Salkowski (1908). La agitarea unei soluții cloroformice de fitosterol cu un volum egal de H_2SO_4 d 1,76, apare o colorație roșie.

2. Reacția C. Liebermann-Burchard (1885, 1889). O soluție diluată de fitosterol în anhidridă acetică tratată sub răcire cu H_2SO_4 concentrat, dă o colorație violetă, care trece prin păstrare în verde. După V. V. Oppel și A. A. Grigoreva (1938) se lucrează mai bine în soluție cloroformică.

3. Reacția Mach. La evaporarea unei soluții conținând fitosterol, HCl și $FeCl_3$ rămîne un reziduu colorat în roșu-violet sau albastru-violet.

Reacțiile mai speciale, cum sînt reacțiile de degradare și de sinteză a sterolilor sînt studiate de chimia organică. Unele reacții mai importante vor fi arătate la descrierea sterolilor cu răspîndire mai largă în regnul vegetal.

STEROLII GĂSIȚI ÎN PLANTE

Au fost izolați din diferite plante superioare și inferioare un număr foarte mare de steroli, care au fost considerați mai de mult ca substanțe unitare, dintre care mulți s-au dovedit însă a fi amestecuri de steroli izomeri sau înrudiți sau steroli identici cu alții izolați mai de mult.

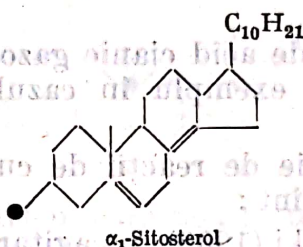
În cele ce urmează sînt descriși fitosterolii care pot fi considerați ca indivizi chimic definiți.

După proveniența lor sterolii găsiți în regnul vegetal se pot grupa în steroli din plante superioare, din alge și din ciuperci. În unele cazuri steroli despre care se credea că s-ar găsi numai în plantele inferioare au fost găsiți și în plantele superioare și invers, astfel că gruparea în steroli din plantele superioare și inferioare nu mai este riguros exactă.

STEROLI DIN PLANTELE SUPERIOARE. În majoritatea cazurilor se găsește în plantele superioare fitosteroli în cantitate relativ mare, numiți principali, care sînt însoțiți de cantități mici de steroli secundari.

Sitosterolul (sitosterină, colestol, ramnol) este cel mai răspîndit fitosterol din plantele superioare, unde se găsește de obicei însoțit de stigmasterol, excepție făcînd unele plante, ca de exemplu urzicile și rădăcinile de *Scopolia* sp.

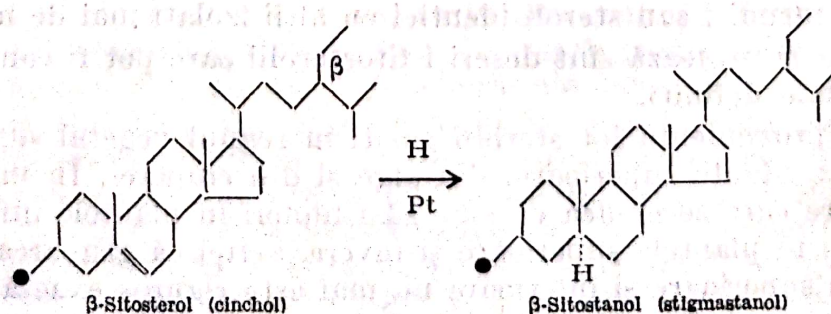
Cercetări mai exacte au arătat că sitosterolul este un amestec de mai mulți izomeri, α , β și γ -sitosterol (R. J. Anderson și R. L. Schriner, 1926). La rîndul său α -sitosterolul este un amestec de α_1 , α_2 și α_3 -sitosterol.



α_1 -Sitosterolul conține două duble legături neconjugate în tetraciclu. Structurile α_2 și α_3 -sitosterolului nu sînt încă deplin lămurite.

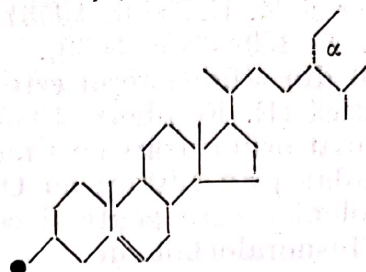
Sitosterolii α_1 , α_2 și α_3 au fost izolați în primul rînd din germenii boabelor de cereale (R. J. Anderson și colab., 1926; St. W. Gloyer și H. A. Schuette, 1939; S. Bernstein și E. S. Wallis, 1939).

β -Sitosterolul, principalul component al sterolilor din uleiul semințelor de bumbac, este identic cu cincholul din *Cinchona* sp. (E. S. Wallis și P. N. Chakravorty, 1937; W. Dirscherl și H. Nahm, 1947). β -Sitosterolul a mai fost găsit în multe alte organe vegetale, ca de exemplu germenii boabelor de cereale, *Phaseolus vulgaris* (A. C. Ott și Ch. Ball, 1944), *Crataegus oxyacantha* (Th. Bersin și A. M. Müller, 1952), *Alnus glutinosa* (S. Chapon și S. David, 1953), *Holarrhena antidysenterica* (N. C. Ganguly și T. C. Bagchi, 1953), *Opuntia ficus-indica* (A.A. Dawidar și M.B.F. Fayez, 1961) etc. Cîteodată, ca de exemplu în *Citrus sinensis* și în făina de *Arachis hypogaea*, β -sitosterolul apare ca glicozid cu D-glucoza (L. J. Swift, 1952; N. J. Morris și L. S. Lee, 1961). Supus hidrogenării catalitice totale β -sitosterolul trece în β -sitostanol (stigmastanol) saturat (M. Vanghelovici și B. N. Angelescu, 1936).



Prin aplicarea unor metode speciale de purificare se poate obține din materiale vegetale β -sitosterol în stare cristalină (G. I. Fujimoto și A. E. Jacobsen, 1961).

γ -Sitosterolul este principalul sterol din uleiul de soia și mult răspândit și în uleiurile altor semințe, cât și în diferite organe vegetale (K. Bon-



γ -Sitosterol

stedt, 1926 ; R. H. Kimm și T. Noguchi, 1933 ; C. Djerassi și colab., 1954 ; O. Mancera și colab., 1956 ; A. Sinha, 1960 ș.a.).

În uleiul din germeii de grâu a fost găsit dihidro- γ -sitosterol esterificat cu acid ferulic (v. vol. II) (T. Tamura și colab., 1959).

În germeii de grâu a fost găsit δ -sitosterolul (A. Ichiba, 1936) și în rădăcinile de *Smilax medica* (*Sarsaparilla*) ϵ -sitosterolul (J. C. E. Simpson și N. E. Williams, 1937), ambele cu structură nelămurită.

Sitosterolii cristalizează din alcool apos sub formă de plăci albe, strălucitoare, cu 1 mol H_2O , iar din eter sub formă de ace.

β - și γ -Sitostanolul sînt fitosteroli saturați care însoțesc de multe ori sitosterolii, de exemplu în semințele de cereale (R. J. Anderson și colab., 1924, 1926), în fasolea soia (K. Bonsted, 1928), semințele de *Calycanthus floridus* (J.W. Cook și M. F. C. Paige, 1944), de *Sesbania grandiflora* (S. R. Bhattacharjee și D.K. Mullick, 1958) etc. β -Sitostanolul a fost izolat și din tuberculele de *Cyperus esculentus* (E. A. Abu-Mustafa și colab., 1960). Alături de β -sitosterol, β -sitostanolul a fost găsit în mușchii de turbă *Sphagnum* (D. A. J. Ives și A. N. O'Neill, 1958). γ -Sitostanolul nu a fost găsit în uleiul de in și de bumbac.

Sitostanolii se deosebesc prin configurațiile la C_{20} și C_{24} , care nu sînt încă în toate cazurile precizate.

Stanoli saturați însoțesc cîteodată sitosterolii și alți steroli în cantitate destul de mare, după cum rezultă din datele tabelului 39.

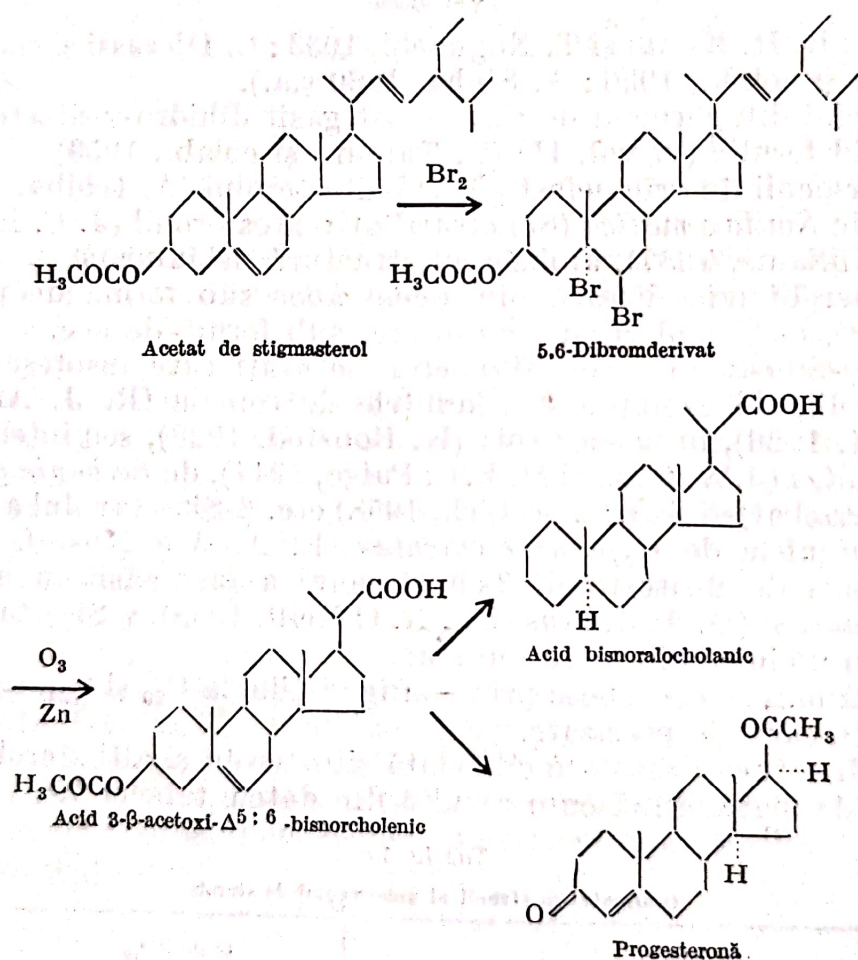
Tabela 39
Conținutul în stanoli al amestecului de steroli

Steroli din	Stanoli % din totalitatea sterolilor
Sfeclă	25,8
Fin	25,8
Mazăre	16,0
<i>Lobelia atropoides</i>	8,5—10,8
<i>Physastigma venenosum</i> (Fasole de calabar)	9,8
Orez	6—9

β - și γ -Sitostanolul se pot obține prin hidrogenarea catalitică a β - respectiv γ -sitosterolului.

Stigmasterolul (stigmasterină) a fost găsit mai întâi în uleiul din *Physostigma venenosum* (fasole de Calabar) (A. Windaus și A. Hauth, 1906), mai târziu în numeroase alte plante, câteodată sub formă de glicozizi cu D-glucoza (J. J. Schwartz și M. E. Wall, 1955) și mai recent de exemplu în *Poralea corylifolia* (H. N. Khastgir, 1959).

Dubla legătură 5, 6 din stigmasterol este mai reactivă decât dubla legătură din catena alifatică (E. Fernholz, 1933), astfel încât acetatul de stigmasterol este transformat prin tratare cu 1 mol Br_2 în derivat 5,6-dibromurat. Acesta este degradat prin tratare cu O_3 și debromurare în acid 3- β -acetoxi- $\Delta^{5:6}$ -bisorcholenic, care poate fi convertit prin hidrogenare și desacetoxilare în acid bisnoralocholanic



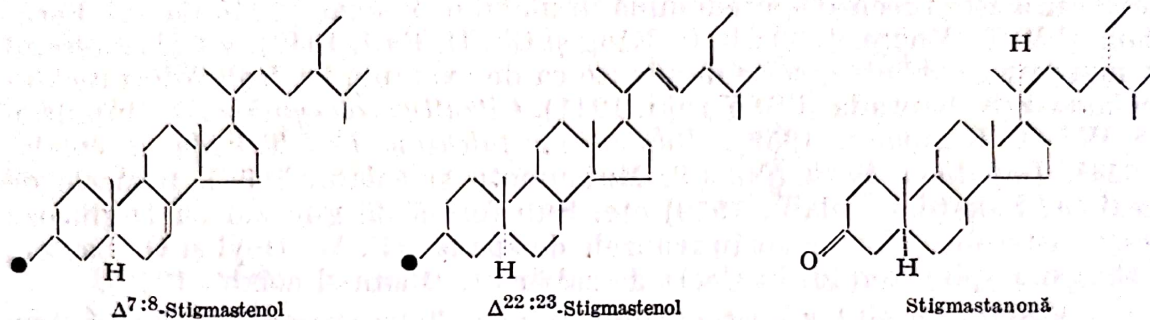
De la acidul 3- β -acetoxi- $\Delta^{5:6}$ -bisorcholenic se poate ajunge printr-o serie de transformări la hormonul gestogen progesteronă.

La separarea stigmasterolului de alți fitosteroli poate servi acetatul tetrabromurat, greu solubil.

În frunzele de tutun îmbătrânite a fost găsit stigmasteril-D-glicozidul, însoțit de cantități mici de glicozizi ai β -sitosterolului și campesterolului (H. E. Wright și colab., 1962).

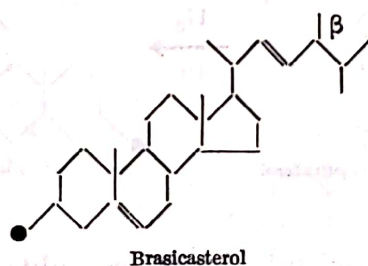
$\Delta^{7:8}$ -Stigmastenolul a fost izolat în cantitate mică din germenii de grâu și secară (D. R. Ider și colab., 1953; H. A. Schuette și W. E. Link, 1954). Acest stigmastenol se poate obține semisintetic din α -spinasterol.

$\Delta^{22:23}$ -Stigmastenolul a fost găsit în rădăcinile de *Bupleurum falcatum* (K. Takeda și T. Kubota, 1958).



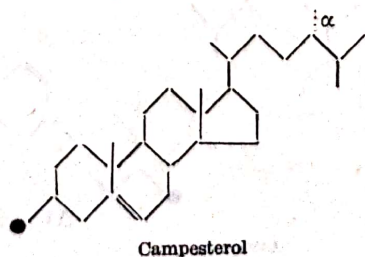
Din scoarța de *Samiadera indica* a fost izolată stigmastanonă, un produs de oxidare al stigmastenolului (J. Polonsky și colab., 1962).

Brasicasterolul-(24β) (brasicasterină), izolat mai întâi din uleiul de *Brassica rapa* (A. Windaus și A. Welsch, 1906), a mai fost găsit în uleiul de *Pongamia glabra* (R. D. Desai și colab., 1923) și de *Brassica napus*



(E. Fernholz și H. E. Stavely, 1939) și în ceara de trestie de zahăr (N. L. Vid-yarthi și M. Narasingarao, 1939).

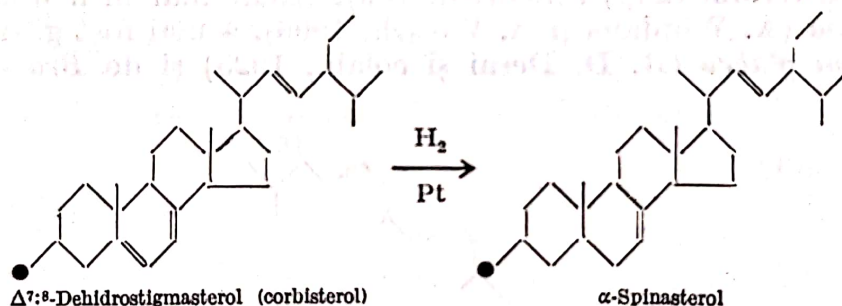
Campesterolul-(24α) (campesterină), care se deosebește de brasicasterol prin configurația la C_{24} și prin lipsa dublei legături din catena alifatică, a fost găsit în uleiul de *Brassica campestris*, soia, germenii de grâu (E. Fernholz și H. B. Mac Phillany, 1941) și germenii de secară (H. A. Schuette și W. E. Link, 1954).



Campesterolul-(24 β) stereoizomer cu campesterolul-(24 α) se obține din brasicasterol prin hidrogenarea dublei legături din catena alifatică (E. Fernholz și W. L. Ruigh, 1941).

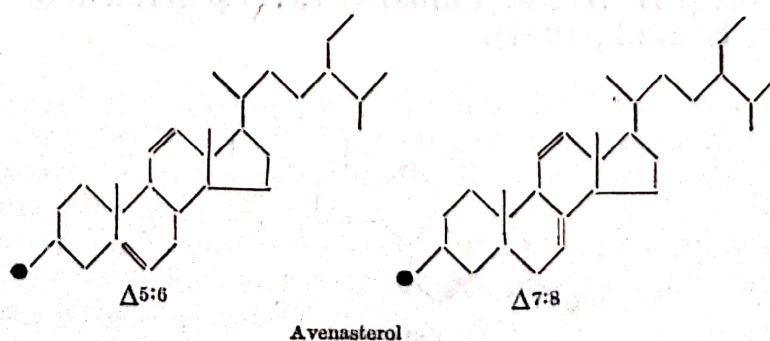
Spinasterolul (spinasterina), izolat mai întâi din uleiul de *Spinacia oleracea* (spanac) (M. C. Hart și F. W. Heyl, 1932), s-a dovedit a fi un amestec de 4 izomeri α , β , γ și δ , dintre care izomerul α , singurul a cărui structură este precizată, predomină în uleiul de spanac și Alfalfa (E. Fernholz și M. L. Moore, 1939; L. C. King și Ch. D. Ball, 1942). α -Spinasterolul a mai fost găsit într-o serie de plante ca de exemplu în *Momordica cochinchinensis* (S. Kuwada și S. Yosiki, 1941), *Citrullus colocynthis* (B. Hamilton și W. O. Kermack, 1952), *Bupleurum falcatum* (K. Takeda și colab., 1954), *Impatiens balsamina* (T. Matsumoto și colab., 1954), frunzele de ceai (J. Sakato și colab., 1959) etc. Sub formă de glicozid cu D-glucoza γ -spinasterolul a fost găsit în frunzele de spanac (F. W. Heyl și D. Larsen, 1934) și α -spinasterolul în sfecla de zahăr (J. Obata și colab., 1956).

α -Spinasterolul a fost obținut și prin hidrogenarea catalitică parțială a $\Delta^{7:8}$ -dehidrostigmasterolului, în condiții în care se evită o izomerizare (L. F. Fieser și colab., 1949)

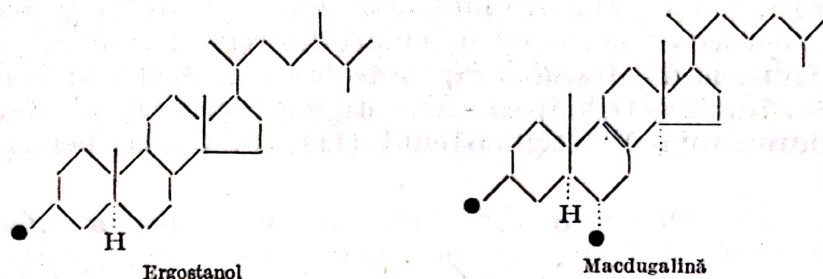


$\Delta^{7:8}$ -Dehidrostigmasterolul, care se obține prin dehidrogenarea stigmasterolului, este identic cu corbisterolul izolat din *Corbicula lesea japonica* și *Venerupis semidecussata* (T. Matsumoto și T. Tamura, 1956).

$\Delta^{5:6}$ -Avenasterolul și $\Delta^{7:8}$ -avenasterolul au fost găsite în cantitate de 32—33%, respectiv 11—14% în fracțiunea sterică a uleiului din boabele de ovăz (D. R. Idler și colab., 1953).



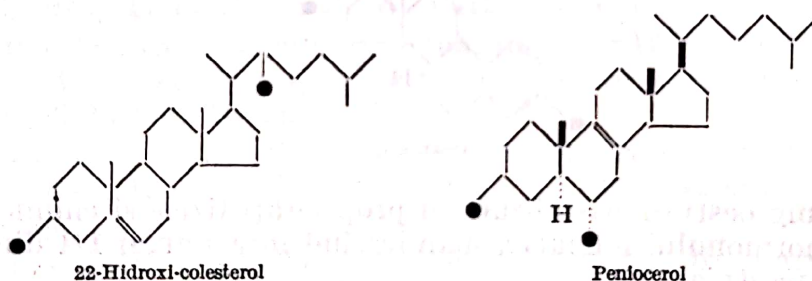
Ergostanolul (alo- α -ergostanol), obținut mai întâi prin transformarea ergosterolului (F. Reindel și colab., 1927/28), a fost găsit mai târziu în organele aeriene de *Cerastium alpinum* (P. Karrer și W. Bürgi, 1951).



Din cactusul *Peniocereus macdougalli* a fost izolat recent sterolul numit **macdugalină**, care este primul 14-monometil-sterol natural (C. Djerassi și colab., 1963).

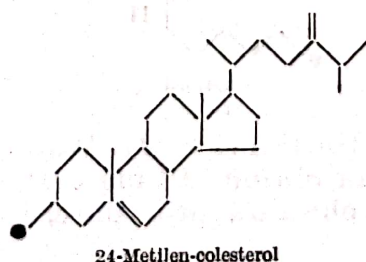
În regnul vegetal au fost identificați în timpul din urmă o serie de steroli despre care se credea că nu apar decât în regnul animal. Pe lângă colesterol găsit în algele roșii, au fost găsiți în plantele superioare unii derivați ai colesterolului. Astfel:

22-Hidroxi-colesterolul a fost identificat până în prezent într-o singură plantă, *Narthecium ossifragum* (A. Stabursvik, 1953).



Din *Peniocereus fosterianus* a fost izolat sterolul numit **peniocerol** (C. Djerassi și colab., 1961).

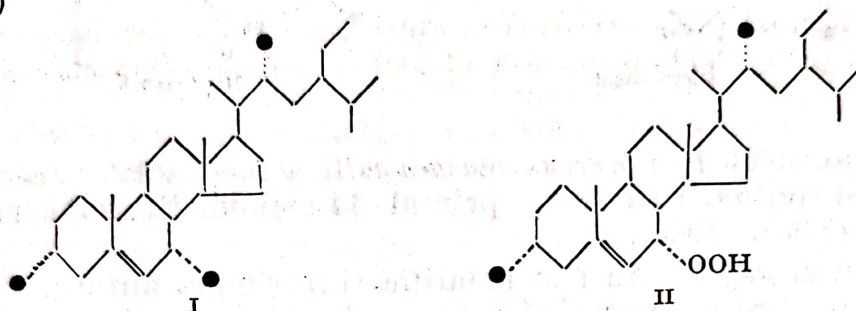
24-Metilen-colesterolul, izolat mai întâi din stridii și din albine (regina și albine lucrătoare), identic cu **calinasterolul** din nevertebratele marine *Chalina arbuscula* (W. Bergmann și colab., 1934, 1945, 1947, 1951, 1957 ;



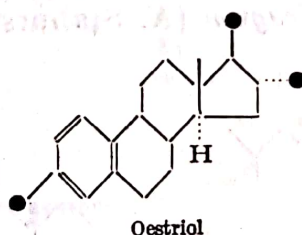
D. R. Idler și U. H. M. Fagerland, 1955), a fost găsit și în *Pterocladia tenuis*, *Golidium amansii* Lamour (Sh. Ito și colab., 1956), în frunzele de tutun și în polenul multor plante (M. Barbier și colab., 1959/60).

În unele organe vegetale au fost semnalate substanțe cu acțiune oestrogenă (S. Loewe, 1927), dintre care unele au putut fi identificate și găsite a fi identice cu hormonii foliculari din regnul animal.

Din frunzele de *Aesculus hippocastanum* au fost izolați doi derivați sterolici $3\alpha, 7\alpha, 22\alpha$ -trihidroxi- $\Delta^{5:6}$ -stigmastenul (I) și $3\alpha, 22\alpha$ -dihidroxi- 7α -hidroperoxi- $\Delta^{5:6}$ -stigmastenul (II) (F. G. Fischer și H. Mägerlein, 1960)

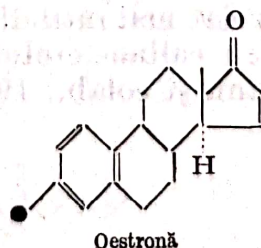


Oestriolul (teelol), hormon sexual oestrogen, a fost găsit în florile feminine de salcie (*Salix* sp.) (B. Skarzynski, 1933). Din 65 kg flori s-au



obținut 7,2 mg oestriol cristalizat, cu proprietăți fizice și chimice identice cu cele ale hormonului folicular, manifestînd însă numai 1/4 din acțiunea biologică a acestuia.

Oestronea (teelina) produs de deshidratare a oestriolului, a fost găsit în semințele unor *Palmae* (A. Butenandt și H. Jacobi, 1933) și în polenul



de *Phoenix dactylifera* (A. Hassan și M. H. Wafa, 1947). Din 50 kg rezidii din sîmburi de palmier s-au obținut 18 mg oestrone cristalizată.

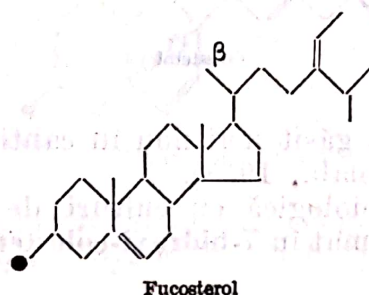
Oestronea a putut fi obținută prin sinteză totală (D. J. Crispin și J. S. Whitehurst, 1962).

Prin reacții enzimatică, cu ajutorul unor culturi de *Streptomyces halstedii*, *mediocidicus* și *bikiniensis* poate fi introdusă o grupare hidroxilică la C₁₆ în molecula oestronei și a oestradiolului (B. F. Stimmel și colab., 1960).

Au mai fost semnalate substanțe neidentificate cu acțiune oestrogenă în lucernă și trifoi (W. Vervack și colab., 1960) și în alte plante.

STEROLI GĂSIȚI ÎN ALGE. Au fost găsiți în alge o serie de steroli, dintre care unii identici cu steroli din plantele superioare, ca de exemplu sitosteroli identificați în algele verzi din apele dulci (P. W. Carter și colab., 1939).

Fucosterolul (fucosterină) este un fitosterol care nu a fost găsit până în prezent decât în algele brune marine, ca de exemplu în *Fucus vesiculosus*,

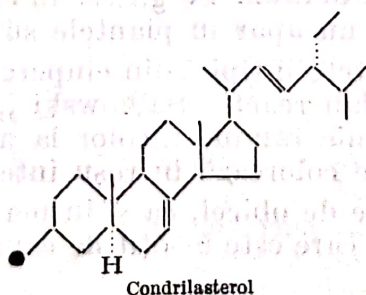


Pelvetia caniculata, *Cladophora sauteri* etc. (I. M. Heilbron și colab., 1934/35; E. Montignie, 1935; P. W. Carter și colab., 1940).

Fucosterolul, care dispune de două duble legături, trece prin hidrogenare parțială în β -sitosterol, iar prin hidrogenare totală în stigmasterol (H. B. Mac Phillamy, 1942).

Sargasterolul, izolat din algele brune *Sargassum ringolium* (K. Tsuda și colab., 1958), este un izomer al fucosterolului și anume, 20- α -fucosterol.

Condrilasterolul (condrilasterină) este un sterol din buretele marin *Chondrilla nucula*, care a fost găsit și în algele verzi *Scenedesmus obliquus*

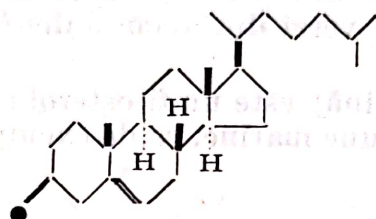


(W. Bergmann și R. J. Feeney, 1950) și algele verzi *Vallisneria spiralis* din apele dulci (T. Matsumoto și Sh. Ito, 1956). Condrilasterolul este un stereoizomer al α -spinasterolului.

În alge verzi *Chlorella pyrenoidosa* a fost identificat ergosterolul, un fitosterol din ciuperci.

Interesantă este constatarea că și în alge au fost găsiți în timpul din urmă, ca și în plantele superioare, steroli din regnul animal.

Colesterolul, considerat ca zoosterol tipic, care apare în toate țesuturile animale și este studiat din aceste motive mai pe larg în cadrul

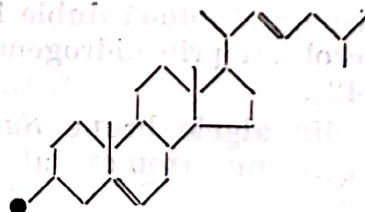


Colesterol

biochimiei animale, a fost găsit mai nou în cantitate mică în numeroase alge roșii (K. Tsuda și colab., 1958).

Prin oxidare microbiologică cu culturi de *Proactinomyces roseus*, colesterolul a fost transformat în 7-hidroxi-colesterol (A. Krámlí și J. Horvath, 1948/49).

În alge verzi *Hyneca articulata* a fost găsit un derivat de dehidrogenare a colesterolului, 22-dehidro-colesterol (K. Tsuda și colab., 1960).



22-Dehidro-colesterol

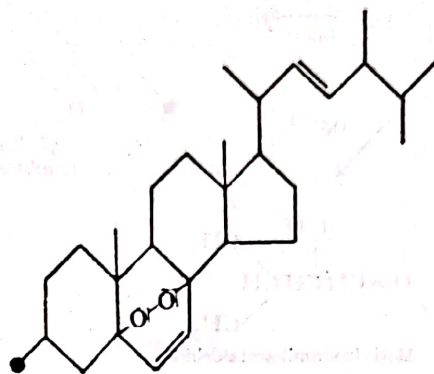
STEROLI GĂSIȚI ÎN CIUPERCI. Se găsesc în ciuperci o serie de steroli, dintre care cei mai mulți nu apar în plantele superioare și în alge.

În comportarea lor sterolii tipici din ciuperci se deosebesc de ceilalți fitosteroli prin aceea că dau reacția Salkowski „inversă” (v. p. 367), în sensul că stratul cloroformic rămâne incolor la adăugare de H_2SO_4 concentrat, iar stratul acid se colorează în roșu intens.

În ciuperci se găsește de obicei, ca și în majoritatea plantelor superioare, un sterol principal, care este însoțit de cantități mai mici de steroli secundari.

Ergosterolul (ergosterina), provitamina D_2 , a fost izolat pentru prima dată de I. Tanret (1908) din *Secale cornutum*. Ergosterolul este

principalul fitosterol din ciuperci și unul din cei mai bine studiați fitosteroli. În cantitate mai mare ergosterolul se găsește în drojdie, unde este însoțit de o serie de alți steroli. În *Aspergillus fumigatus* au fost găsiți pe lângă ergosterolul liber și esterul palmitic, cât și un peroxid al ergosterolului (P. Wieland și V. Prelog, 1947).



Peroxid de ergosterol

Ergosterolul a fost izolat și din alge (v. p. 376) și din licheni (M. Klosty și W. Bergmann, 1952; T. K. Murty și S. S. Subramanian, 1959; A. R. Alertsen și colab., 1962).

În cantități foarte mici ergosterolul a fost semnalat în *Hevea brasiliensis* (F. Reidel și colab., 1927/28; Ch. E. Bills și colab., 1930), în uleiul semințelor de *Gramineae* (H. Ito, 1935; A. Pollard, 1936), uleiul din simburi de struguri (A. S. Ruiz și M. S. Munoz, 1942), untul de cacao (E. Rupel, 1943) și alte plante superioare.

În drojdie se constată existența unui paralelism între conținutul în glucide și cel de ergosterol.

Soluțiile eterice de ergosterol prezintă în ultraviolet maxime de absorbție caracteristice la 260, 269, 281 și 293 m μ (v. curba de absorbție din figura 14).

În contact cu aerul ergosterolul se îngălbenesc, suferind transformări oxidative.

La hidrogenări catalitice în anumite condiții experimentale, reacționează mai întâi dublele legături din nucleul B și anume se saturează dubla legătură 5,6, pentru a da $\Delta^{7:8}$ -ergostenol, care se transformă în urma migrării dubleilegături în $\Delta^{8:14}$ -ergostenol; sub acțiunea acidului clorhidric are loc o nouă migrare a dublei legături cu formare de $\Delta^{14:15}$ -ergostenol, care trece prin hidrogenare totală în ergostanol (A. Windaus și B. Langer, 1934; H. Wieland și W. Bened, 1943). Prin ozonizare catena laterală

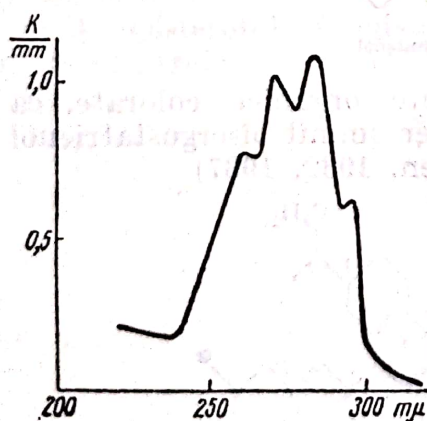
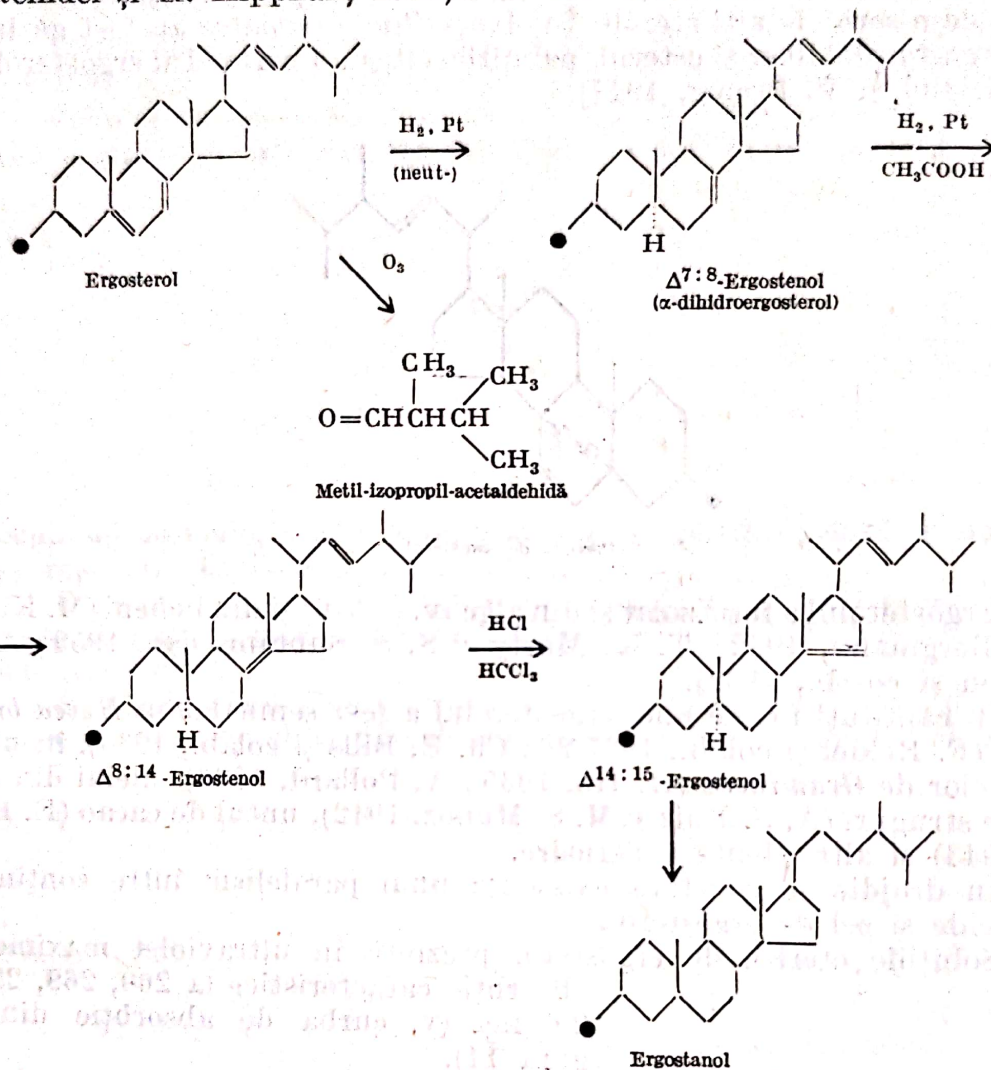
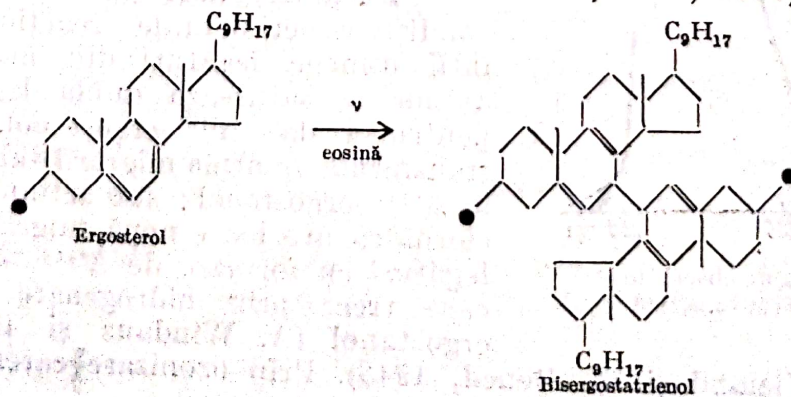


Fig. 14. — Curba de absorbție în UV a ergosterolului (în soluție eterică).

alifatică a ergosterolului este transformată în metil-izopropil-acetaldehidă (F. Reindel și H. Kipphan, 1932)

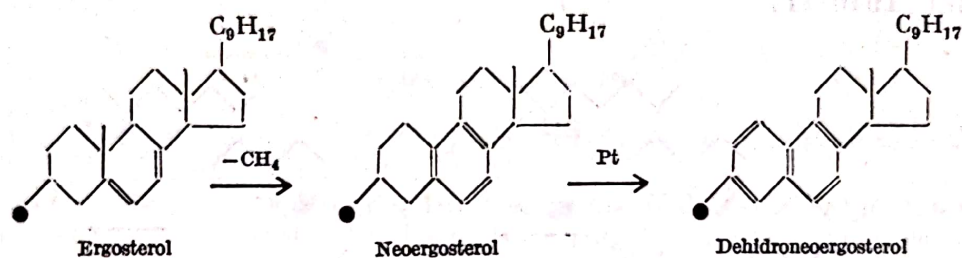


În prezența luminii și a unor substanțe organice colorate, ca eosina, ergosterolul se transformă într-un dimer, numit bisergostatrienol (A.Windaus și P.Borgeaud, 1928; H.H.Inhoffen, 1932, 1937)

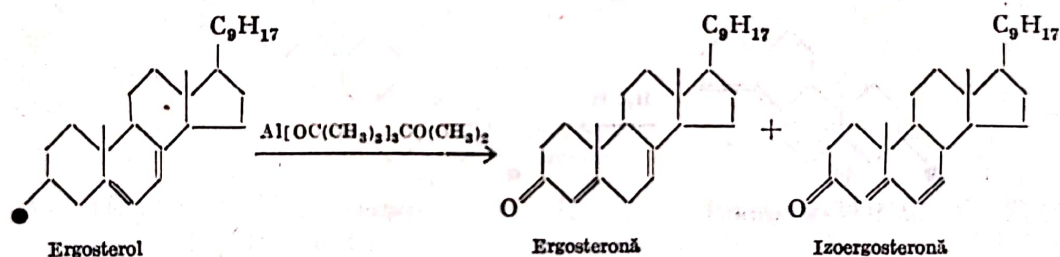


Sub acțiunea razelor ultraviolete ergosterolul trece ușor în vitamina D_2 , cu acțiune antirahitică (v. p. 696).

Prin încălzire la temperaturi ridicate sau prin fierbere în solvenți cu puncte de fierbere ridicate, ergosterolul se transformă prin pierdere de metan în neoergosterol, în care nucleul B are caracter aromatic. Prin dehidrogenare neoergosterolul trece într-un derivat AB-naftolic dehidroneoergosterol, cu acțiune oestrogenă (A. Windaus și colab., 1934; H. Honigmann, 1934; D. H. R. Barton și colab., 1954)

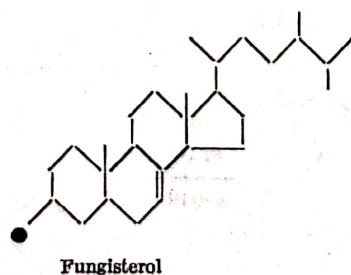


Prin oxidarea ergosterolului după Oppenauer se obține un amestec de două cetone izomere, ergosterona și izoergosterona (R. V. Oppenauer, 1937; F. Wetter și K. Dimroth, 1937)



Se cunosc încă numeroși alți produși de transformare și degradare ai colesterolului.

Fungisterolul (fungisterină, γ -ergostenol) însoțește ergosterolul în multe ciuperci (Ch. Tanret, 1908; A. Goris și M. Mascré, 1911; J. Zellner,

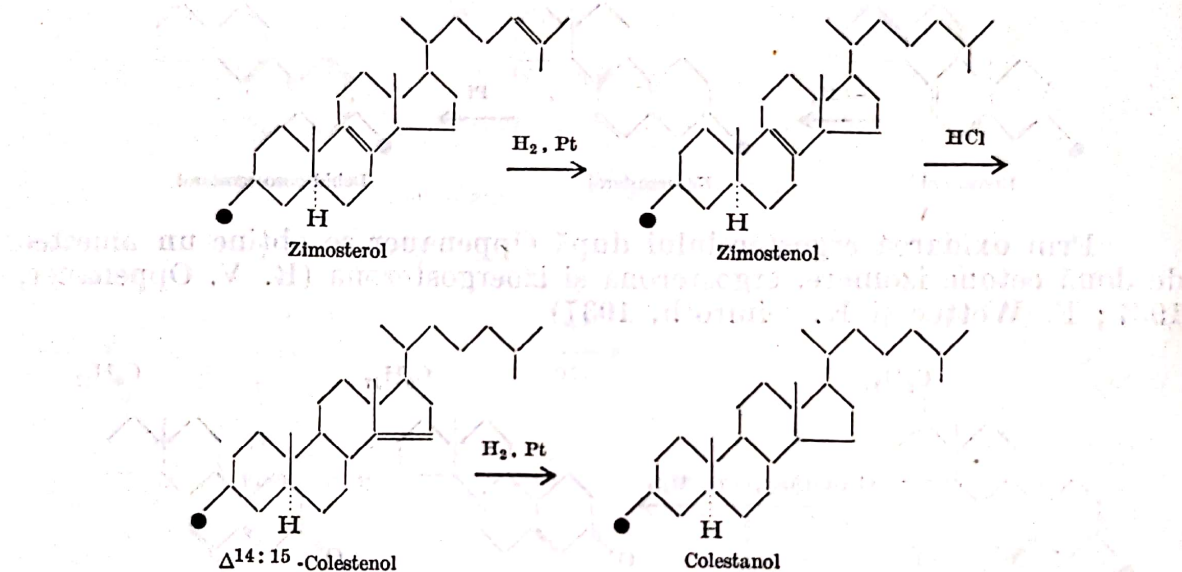


1928—1935; H. Wieland și G. Coutelle, 1941; A. Saito, 1953). A fost găsit și în lichenii *Parmelia furfuracea* (J. Zellner, 1935).

Fungisterolul este mai ușor solubil în eter decât ergosterolul, ceea ce permite separarea celor doi steroli.

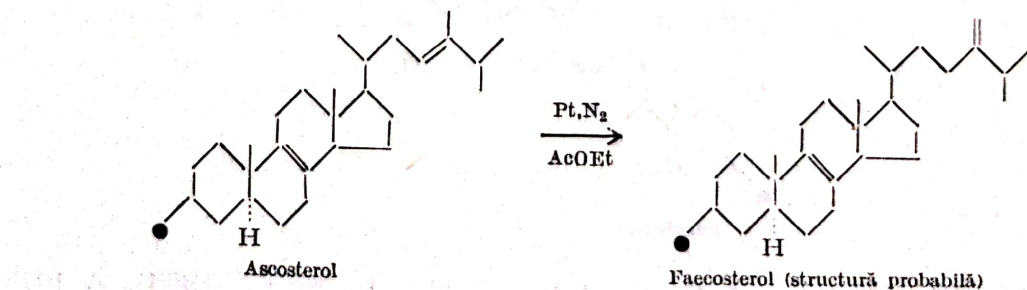
Zimosterolul (zimosterina) însoțește ergosterolul în drojdie (J. Smedley-Maclean, 1928; H. Wieland și colab., 1941, 1947; D. H. R. Barton și J. D. Cox, 1949).

Prin hidrogenare catalitică zimosterolul este transformat în urma saturării dublei legături din catena laterală în zimostenol, pe care acidul clorhidric îl izomerizează în $\Delta^{14:15}$ -colestenol, care trece prin hidrogenare în colestanol ce se obține și prin hidrogenarea colesterolului (M. C. Hart și F. W. Heyl, 1932; E. Fernholz și W. L. Ruigh, 1940; S. Kuwada și S. Yosiki, 1940/41)



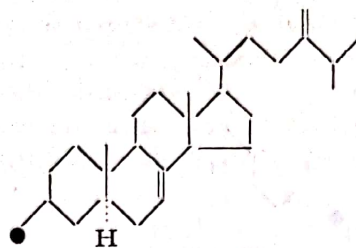
Ascosterolul (ascosterină) și faecosterolul (faecosterină) sînt doi steroli izomeri care însoțesc de asemenea în cantitate mică ergosterolul în drojdie și alte ciuperci (H. Wieland și colab., 1929, 1937, 1941).

Sub acțiunea platinei în soluție de acetat de etil în atmosferă de azot ascosterolul este transformat în faecosterol



Faecosterolul este ușor solubil în solvenți organici, cu excepția alcoolului și acetonei.

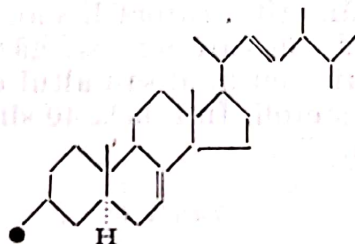
Episterolul (episterina) însoțește în cantitate mică sterolii din drojdie și poate și din alte ciuperci (H. Wieland și G. A. C. Gough, 1930 ; D. H. Barton, 1945/46).



Episterol (formulă probabilă)

Prin hidrogenare catalitică episterolul trece în α -ergosterol ($\Delta^{8:14}$ -ergosterol) (H. Wieland și colab., 1941).

α -Dihidroergosterolul (α -dihidroergosterină, $\Delta^{7:8}$ -ergosterol) este de asemenea un însoțitor al ergosterolului în drojdie și alte ciuperci

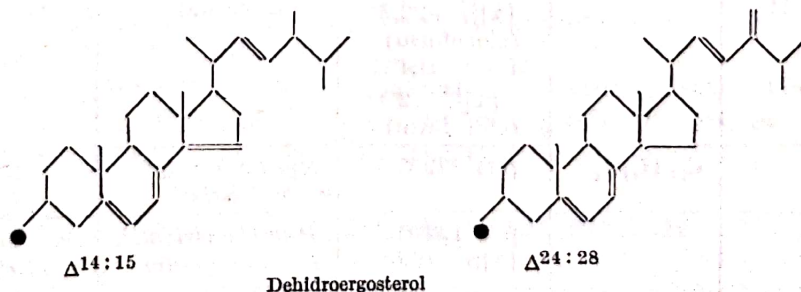


α -Dihidroergosterol
($\Delta^{7:8}$ -ergosterol)

(F. W. Heyl și O. F. Swoap, 1930 ; R. K. Callow, 1931 ; M. C. Hart și H. Emerson, 1932). A fost semnalat și în frunzele de ceai (M. Tsujimura, 1932).

$\Delta^{7:8}$ -Ergosterolul se poate obține, după cum s-a amintit mai sus, prin hidrogenarea parțială a ergosterolului (A. Windaus și J. Brunken, 1928).

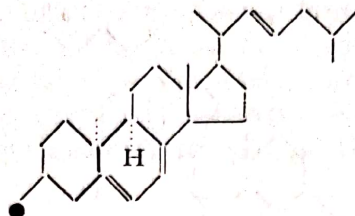
$\Delta^{14:15}$ -Dehidroergosterolul (14-dehidroergosterină) și $\Delta^{24:28}$ -dehidroergosterolul (24(28)-dehidroergosterină) au fost găsite primul în *Aspergillus niger* (D. H. R. Barton și T. Bruun, 1951) și cel de-al doilea în drojdie (O. N. Breivik și colab., 1954).



Dehidroergosterol

Pirocalciferolul, obținut mai întâi prin încălzirea vitaminei D_2 (F. A. Askew și colab., 1932 ; T. Kennedy și F. S. Spring, 1939), a fost

izolat mai târziu din micelul de *Penicillium notatum* (A. Angeletti și colab., 1955).



Pirocalciferol

Prin hidrogenare catalitică a pirocalciferolului în condiții speciale s-au obținut produși de hidrogenare cu configurație modificată (J. Cas-tells și colab., 1962).

În afară de fitosterolii arătați mai sus, cu structură cunoscută, au mai fost semnalati în diferite organe ale multor plante, steroli a căror structură nu a putut fi lămurită, cărora li s-au dat diferite nume, de cele mai multe ori după planta în care au fost găsiți. Multe din aceste sub-stanțe sînt probabil identice cu unul sau altul din sterolii de mai sus sau reprezintă amestecuri de steroli. În tabela 40 sînt menționați cîțiva steroli cu structură neprecizată.

Tabela 40

Fitosteroli cu structură încă neprecizată (în ordine alfabetică)

Denumirea	Formula brută	Constante fizice	Găsit în	Autori
Cerevisterol	$C_{28}H_{46}O_3$	p.t. 265,3°C [α] _D ²⁰ - 57,4° (cloroform)	drojdie, <i>Ama-nita phalloides</i>	Ch. E. Bills și E. M. Honeywell (1928, 1932); H. Wieland și G. Cou-telle (1941)
Hiposterol		p.t. 102°C [α] _D ²⁰ + 12,5° (cloroform)	drojdie	H. Wieland și G. A. C. Gough (1930)
Medicagosterol I și II		I p.t. 113°C [α] _D ¹⁸ - 22,5° (cloroform) II p.t. 164°C [α] _D ¹⁸ - 2,4° (cloroform)	<i>Medicago sativa</i> (Lucernă)	H. Dam și colab. (1930)
Micosterol	$C_{27}H_{44}O_2$	p.t. 222°C	<i>Nyctanthes ar-bortristis</i>	S. K. Vasistha (1928)
Pelvestrol		p.t. 122°C [α] _D - 39,0°	<i>Pelvetia wrightii</i> , <i>Higikia fusiformis</i> , <i>Fucus evanescens</i> , <i>Laminaria lon-gissima</i>	K. Shirahama (1935/36, 1938)

RĂSPÎNDIREA FITOSTERIDELOR ȘI FITOSTEROLILOR

După cum s-a arătat în introducere, fitosteride sau fitosteroli apar în toate celulele și organele vegetale, de obicei în cantitate foarte mică sau mică. În cantitate mai mare se găsesc fitosteride și fitosteroli în uleiurile vegetale, predominând câteodată fitosteridele, alături steroli liberi. Din cauza ușurinței cu care se hidrolizează fitosteridele, pot surveni hidrolize chiar în timpul extragerii, ceea ce îngreunează aprecierea raportului dintre steride și steroli în materialul analizat.

În tabela 41 este dat conținutul în steride și steroli al câtorva uleiuri vegetale.

Tabela 41

Conținutul în steride și steroli al câtorva uleiuri vegetale

Uleiul de	mg în 100 g ulei		
	steride	steroli liberi	total
Arachide	55,8	192,1	247,9
Bumbac	107,0	204,2	311,2
Cocos	17,3	62,5	79,8
In	219,0	197,0	416,0
Mac	21,8	226,1	247,9
Măsline	41,3	92,4	133,7
Sesam	216,3	333,1	549,4
Sfeclă	296,4	48,6	345,0

Cantitatea totală de steride și steroli din uleiurile vegetale variază în general între 0,04 și 0,5 %, dar atinge în unele cazuri valori mult mai mari, de exemplu 5 % în uleiul de mazăre și 1—3 % în uleiurile de cereale.

De obicei apar în același organ de plantă mai mulți steroli respectiv steride; astfel de exemplu în frunzele de tutun au fost găsiți stigmasterol, β -sitosterol, γ -sitosterol, calinasterol și în cantități mici ergosterol, dintre care unii sub formă de glicozizi (p. 368, 370); din uleiul de porumb au fost izolați β -sitosterol, γ -sitosterol, episitostanol, stigmasterol și încă alți steroli (D. M. Rathmann și L. R. Morrow, 1950).

În algele *Chlorella*, *Nitzschia* și *Scenedesmus* au fost găsite respectiv 2,4, 1,6 și 0,3 % steride din totalitatea lipidelor (H. Kather, 1949).

Drojdia de bere conține 0,16—0,41 % steride din substanța uscată (A. Castille și E. Ruppel, 1933).

Pentru bacterii este caracteristică lipsa steridelor, numai în *Azotobacter chroococcum*, fixator de azot, a fost găsit un sterol neidentificat (R. N. Sifferd și R. J. Anderson, 1936).

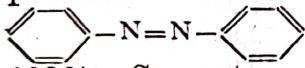
PRINCIPII DE IZOLARE ȘI DETERMINARE

În organe de plante bogate în steroli, aceștia se pot pune în evidență histochimic cu ajutorul digitoninei, observându-se formarea cristalelor caracteristice ale combinației moleculare dintre steroli și digitonină.

Fitosteridele și fitosterolii se extrag din plante împreună cu alte lipide cu solvenți organici nepolari sau slab polari în care lipidele sînt solubile (eter de petrol, benzen, eter, cloroform etc.). Extractele se supun saponificării cu soluții alcoolice de hidroxizi alcalini și soluția saponificată se extrage cu eter. În majoritatea cazurilor fitosterolii se obțin cristalizați în urma evaporării eterului. Masa cristalină reprezintă aproape întotdeauna amestecuri de fitosteroli izomeri sau înrudiți.

Separarea diferiților indivizi chimici din amestecul de steroli este de multe ori o operație delicată. Cînd sterolii se deosebesc între ei numai prin configurația sterică a grupării —OH, separarea se poate face prin tratare cu digitonină, numai una din forme dînd o combinație moleculară greu solubilă. Se mai poate folosi metoda oxidării grupării —OH la cetonă, care supusă reducerii în anumite condiții regenerează numai unul din cei doi alcooli stereoisomeri.

Sterolii înrudiți se separă prin cristalizări fracționate, cel mai bine după o prealabilă transformare în esteri, cum ar fi esterii benzoici sau esterii acizilor bromacetici (A. Windaus și A. Welsch, 1959).

Sterolii se pot separa și cromatografic, eventual prin transformare prealabilă în esteri colorați, cum sînt esterii cu acidul azobenzencarboxilic,  (K. Landenburg, E. Fernholz și E. S. Wallis, 1939). Cromatografia pe hîrtie poate servi la identificarea fitosterolilor (I. M. Mc Mahon și colab., 1950; R. Neher și A. Wettstein, 1952). Mai recent a fost recomandată pentru separarea sterolilor cromatografia în fază gazoasă (W. J. A. Vanden Heuvel și colab., 1960) și în strat subțire (S. Hermanek și colab., 1961).

La identificarea și la stabilirea structurii fitosterolilor pot servi spectrele în infraroșu. Numărul dublelor legături se stabilește prin hidrogenare catalitică, halogenare sau titrare cu acid perbenzoic.

Determinarea cantitativă și caracterizarea fitosteridelor se face după metodele folosite în cazul gliceridelor (v. p. 359). Dozarea fitosterolilor se poate face după una din următoarele metode: a) gravimetric, prin cîntărirea precipitatului cu digitonină, b) volumetric, prin oxidarea sterolului cu acid cromic și titrarea acidului cromic redus, c) colorimetric, prin comparare cu o soluție standard a intensității colorației ce se obține în urma tratării sterolului cu reactivul Liebermann-Burchard (v. proprietățile chimice ale fitosterolilor).

Aprecierea intensității benzilor de absorbție în ultraviolet permite determinarea cantitativă a unora dintre fitosteroli, ca de exemplu a ergosterolului. Se cunosc și alte metode de dozare mai specifice diferiților steroli.

ROL FIZIOLOGIC

Rolul jucat de fitosteride și fitosteroli în organismele vegetale este încă puțin cunoscut.

UTILIZARI PRACTICE

Stigmasterolul a dobândit importanță practică mare ca materie primă în hemisinteza progesteronei (hormon gestogen) și a desoxicortico-steronei (hormon adrenocortical) și a altor hormoni corticosuprarenali.

Ergosterolul poate fi de asemenea folosit la prepararea progesteronei, cât și a vitaminei D₂.

CERURI VEGETALE. CERIDE. ETOLIDE

Multe organe vegetale, în primul rând frunzele, fructele și florile, sînt acoperite de un strat protector numit ceară vegetală. Ca aspect cerurile vegetale se aseamănă cu gliceridele solide, de care se deosebesc totuși prin structura lor. Cerurile vegetale reprezintă un amestec de substanțe formate din esteri, numiți ceride, hidrocarburi, alcooli și acizi superiori liberi. Acest amestec mai înglobează de cele mai multe ori cantități mici de gliceride, steride, rășini și alte substanțe. Cerurile vegetale se aseamănă în multe privințe cu cerurile de origine animală, cum sînt ceara de albine, de balenă, lanolina etc.

COMPOZIȚIE CHIMICA

Substanțele care intră în compoziția cerurilor variază mult, atît calitativ cît și cantitativ, cu felul plantei și cu dezvoltarea ei.

Compoziții principale ai cerurilor vegetale sînt compuși organici din seria alifatică, cu catenă lungă, normală, saturată și anume :

hidrocarburi parafinice, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

alcooli primari și secundari, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ și $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CHOH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

dioli, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

acizi grași, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

esteri, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

cetone, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

hidroxiacizi, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$

Compoziții secundari sînt acizi di- și trihidroxilați, acizi bibazici și hidroxiacizi bibazici.

Hidrocarburi parafinice se găsesc în aproape toate cerurile vegetale și formează în unele cazuri componentul principal. Parafinele găsite pînă în prezent în cerurile vegetale conțin 16—37 atomi de carbon. Ele sînt arătate în tabela 42.

Alcoolii și acizii superiori constituie sub formă de esteri, numiți ceride, componentul principal al multor ceruri vegetale, ceea ce justifică încadrarea cerurilor vegetale în grupa lipidelor. Mulți dintre alcoolii și acizii din ceride conțin în moleculă un număr par de atomi de carbon. Ceridele sînt însoțite întotdeauna de cantități mai mari sau mai mici de alcooli și acizi liberi. În numeroase ceruri vegetale se găsesc și hidroxiacizi sub formă de esteri și liberi.

Tabela 42

Principalele parafino găsite în ceruri vegetale (în ordinea gr. mol. crescînde)

Denumirea substanței	Formula chimică	p. t. °C	Găsit în	Autori
n-Hexadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	18	ceară de flori de trandafiri	H. Prophète (1926); A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
n-Heptadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	22,5—23,5	ceară de flori de trandafiri	D. Ivanov și colab. (1955)
n-Nonadecan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	32,5—32,8	ceară de flori de trandafiri	D. Ivanov și colab. (1956)
n-Eicosan (didecil)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	36,5—37	ceară de flori de trandafiri și de <i>Acacia farnesiana</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1934); D. La Face (1950)
n-Henicosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$	39,5—40,5	ceară de flori de trandafiri și în algele <i>Enteromorpha</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1934); D. Ivanov (1955); T. Katayama (1956)
n-Docosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$	44,5—44,9	ceară de flori de trandafiri	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
n-Tricosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$	47,2—47,4	ceară de flori de trandafiri	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
n-Pentacosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$	53—54	ceara frunzelor de <i>Nicotiana tabacum</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
n-Nonacosan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$	63,4—63,7	ceară de pe frunzele și fructele multor plante, ceară de <i>Chaerophyllum bulbosum</i>	W. Karrer (1958); S. Huneck (1960)
n-Hentriacontan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$	67,5—68,5	ceară din numeroase plante și alge	W. Karrer (1958)
n-Dotriacontan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$	70,3—70,7	ceară de Candelilla, <i>Mentha aquatica</i> și <i>Alchemilla vulgaris</i>	H. Meyer și W. Soyka (1913); S. M. Gordon (1928); N. Mühlemann (1939)
n-Tritriacontan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{31}\text{CH}_3$	71,8	ceară de Candelilla și <i>Cryptostegia grandiflora</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1934); J. W. White și F. R. Genti (1945)
n-Pentatriacontan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{33}\text{CH}_3$	74,4—74,6	numeroase ceruri de flori și frunze	W. Karrer (1958)
n-Heptatriacontan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{35}\text{CH}_3$		ceară de frunze de <i>Opuntia</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)

Din cercetări mai exacte privind compoziția unor ceruri vegetale mai importante, cum este de exemplu ceara de Carnauba, în care s-a făcut uz de analiza termică, de analiza cromatografică și de radiațiile X, a rezultat că monolii primari superiori din cerurile plantelor superioare conțin un număr par de 20—34 atomi de carbon (A. C. Chibnall și colab., 1934; K. E. Murray și R. Schoenfeld, 1953). În aceste limite se încadrează și monolii din ceruri vegetale cercetate mai recent.

În unele ceruri vegetale se găsesc în cantitate mică glicoli superiori cu număr par de atomi de carbon și alcooli secundari cu număr impar de atomi de carbon, avînd de cele mai multe ori așezată gruparea hidroxilică spre mijlocul catenei. Toți alcoolii superiori sînt substanțe ce cristalizează bine.

Principalii alcooli și cetone din ceridele vegetale sînt arătate în tabela 43.

În cerurile frunzelor și tulpinilor de *Festuca glauca*, *Dianthus caryophyllus* și ale unor specii de *Eucalyptus* și *Acacia* au fost găsite o serie de dicetone cu catenă lungă, ca de exemplu n-tritriacontan-16,18-diona, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{31}\text{COCH}_2\text{COC}_{15}\text{H}_{31}$, cu p. t. 67,5—68°C și n-tritriacontan-12,14-diona, $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COCH}_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$, cu p. t. 60—61,5°C (D. H. S. Horn și J. A. Lambertson, 1962).

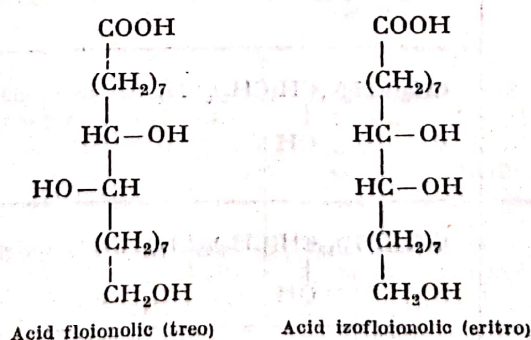
Acizii și hidroxiacizii superiori din ceridele și cerurile vegetale conțin 12—34 atomi de carbon în moleculă. În cazuri mai rare se găsesc în ceruri vegetale și acizi bibazici. În multe ceruri vegetale a fost pusă în evidență și prezența în cantitate mică a unor acizi nesaturați. Numai în cazuri excepționale au fost găsiți acizi nesaturați în cantitate mai mare, de exemplu acidul $\Delta^{11:12}$ eicosenoic (v. p. 332) în ceara din semințele de *Simmondsia californica* (R. S. Mc Kinney și G. S. Jamieson, 1936).

Unii dintre acizii din ceride sînt acizi care intră și în constituția gliceridelor vegetale (v. p. 326).

Principalii acizi din ceridele vegetale sînt dați în tabela 44.

Polihidroxiacizii cu grupări hidroxilice învecinate pot exista sub configurația treo și eritro.

Astfel s-a stabilit că acidul 9, 10, 18-trihidroxi-octadecanoic izolat din scoarța de *Quercus suber* și din diferite ceruri, apare sub două forme



stereoizomere, una avînd configurația treo (acid floionolic) și cealaltă configurația eritro (acid izofloionolic) (E. Seoane și colab., 1957).

Alcooli (sub formă de ester și liberi) și cetone găsite

Denumirea substanței	Formula chimică	Constante fizice
1. Monoli		
Octadecan-2-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	p. t. 56°C [α] _D + 5,7° (cloroform) + 7,3° (benzen)
Octadecan-3-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	—
Eicosan-1-ol (arachidilic, n-eicosilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 65–67°C
Eicosan-2-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	p.t. 62–64°C [α] _D + 6,79° (eter), + 4,2° (cloroform)
Docosan-1-ol (n-docosilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 71–71,5°C
Tricosan-12-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	p.t. 75–76°C
Tetracosan-1-ol (n-tetracosilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 76,5–77,5°C
Hexacosan-1-ol (n-hexacosilic, cerilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 79,5–79,8°C
Octacosan-1-ol (n-octacosilic, cluitilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 83,2–83,4°C
Nonacosan-10-ol (ginol)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	p.t. 83–83,7°C
Nonacosan-15-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	p.t. 83,1–83,8°C
Triacontan-1-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 86,3–86,5°C

In ceride vegetale (In ordinea gr. mol. creștinde)

Găsit în	Autori
ceara de bacterii	R. J. Anderson și colab. (1936/37)
bacili difterici	A. A. Kanchukh (1955)
ceara de <i>Fagus silvatica</i> , <i>Pinus silvestris</i> , <i>Artemisia vulgaris</i>	E. Clotovski și colab. (1941); K. Pajari (1943); A. Fujita și T. Yoshikawa (1954)
ceara de bacterii	R. J. Anderson și colab. (1936/37)
rădăcini de <i>Mandragora</i> , ulei de <i>Simmondsia californica</i>	H. Staub (1942); N. T. Mirov (1952)
ceara de <i>Artemisia vulgaris</i> (frunze)	A. Fujita și T. Yoshikawa (1954)
ceara de <i>Dactylis glomerata</i> , <i>Carnauba</i> , <i>Pseudotsuga douglasii</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1931, 1934); E. F. Kurth și N. J. Kiefer (1950)
ceara de pe frunze și flori a multor plante	A. Ch. Chibnall și colab. (1931 — 1934); S. Fukushi (1953); T. Koyama și T. Mori- kita (1956)
ceara de <i>Carnauba</i> , <i>Pisang</i> , de <i>Santalum album</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1931, 1933/34, 1937)
ceara de <i>Ginkgo biloba</i> , coaja de mere, <i>Pinus caribaea</i> , <i>Chamaecyparis</i> sp. și <i>Juniperus chinensis</i>	J. Kawamura (1928); S. Furukawa (1929); A. Ch. Chibnall și colab. (1931); J. A. Hall și O. Gisvold (1936); T. Kariyone și colab. (1952)
ceara de varză de Bruxelles și de <i>Arbutus unedo</i>	P. N. Sahai și A. Ch. Chibnall (1932); A. Sosa (1950)
ceara de <i>Carnauba</i> , <i>Pisang</i> , de <i>Pinus</i> sp. și alte plante	A. Ch. Chibnall și colab. (1931 — 1937); A. Sosa (1950); H. Watanabe (1953); T. Kariyone și K. Isoi (1956)

Denumirea substanței	Formula chimică	Constante fizice
Dotriacontan-1-ol (n-dotriacontilic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 89,3—89,5°C
Tetratriacontan-1-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{32}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 92—92,2°C
2. Dioli (glicoli)		
Dodecan-1,12-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 79—81°C
Hexadecan-1,16-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 88—91,5°C
Octadecan-1,18-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 98—99°C
Decosan-1,22-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 105,7°C
Tetracosan-1,24-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{22}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 108,6°C
Hexacosan-1,26-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{24}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 102—105°C
Octacosan-1,28-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_2\text{OH}$	p.t. 112,2°C
Ţtioceryl (Ţtioglicol)	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & (\text{CH}_2)_{22} & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & (\text{CH}_2)_4 & \text{C} & (\text{CH}_2)_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & / \quad \backslash & & \\ & & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{CH}_3 & \text{OCH}_3 \end{array}$	p.t. 72—73°C
3. Celone		
Nonacosan-10-onă (ginonă)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	p.t. 74—75°C
Nonacosan-15-onă (dimiristilketonă)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CO}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	p.t. 80,5—81°C
Hentriacontan-16-onă (palmitonă, etalonă)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	p.t. 82—83,7°C
Hentriacont-7-en-16-onă (palmitenonă)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	p.t. 40°C
Hentriacontan-10-ol-16-onă (10-oxipalmitonă)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	p.t. 96—97°C

Tabela 43 (continuare)

Găsit în	Autori
multe ceride vegetale	A. Ch. Chibnall și colab. (1934); A. Sosa (1950)
ceara de Candelilla și de bumbac	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
ceara de <i>Pinaceae</i>	T. Kariyone și colab. (1952, 1956); H. Watanabe (1953)
ceara de <i>Pinaceae</i>	T. Kariyone și colab. (1952, 1956); H. Watanabe (1953)
florile de <i>Spartium junceum</i>	O. C. Musgrave și colab. (1951)
ceara de Carnauba	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
ceara de Carnauba	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
florile de <i>Spartium junceum</i> și ceara de Carnauba	O. C. Musgrave și colab. (1952); K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
ceara de Carnauba	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
ceara de bacili de tuberculoză	N. Stendal (1934); R. J. Anderson și colab. (1936/37); J. A. Hall și colab. (1954/55); R. Ryhage și colab. (1956)
ceara de pe suprafața merelor, tulpinele de <i>Laserpitium latifolium</i>	A. Ch. Chibnall și colab. (1931); S. Huneck (1961)
ceara de pe frunzele de varză creță	H. J. Hannon și A. Ch. Chibnall (1929); D. L. Collison, J. S. Maclean (1931)
ceara de pe frunzele de <i>Santalum album</i> , florile de <i>Tagetes grandiflora</i> (?), <i>Corynebacterium diphtheriae</i>	K. Kuhn și colab. (1931); A. Ch. Chibnall și colab. (1937); J. Pudles și E. Lederer (1954)
<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	J. Pudles și E. Lederer (1954)
ceara de pe frunzele de <i>Santalum album</i> (6 %)	A. Ch. Chibnall și colab. (1937)

Principali acizi din cerurile vege

Denumirea substanței	Formula chimică	Const. fizice
1. Acizi monobazici saturați		
Acid lignoceric (tetracosanic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	ace (etanol) p.t. 84,5°C
Acid cerotic (hexacosanic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	p.t. 89°C
Acid octacosanic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	p.t. 90–91°C
Acid melissic (triacontanic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$	p.t. 93,9°C
Acid micoceran	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{COOH}$	p.t. 30°C [α] _D ⁴ -6,9° (eter)
Acid dotriacontanic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{COOH}$	p.t. 96,1–96,3°C
Acid tetratriacontanic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{32}\text{COOH}$	p.t. 98,3–98,5°C
2. Hidroxiacizi monobazici		
a) monohidroxiilați		
Acid sabinic (12-hidroxi-laurinic)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	p.t. 84°C
Acid juniperic (16-hidroxi-palmitic)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	p.t. 94°C
Acid 18-hidroxi-octadecanoic	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	
Acid 20-hidroxi-eicosanoic	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{18}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	
Acid 22-hidroxi-docosanoic (ac. felonic)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{20}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	p.t. 93–96°C
Acid 24-hidroxi-tetracosanoic	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{22}\underset{\text{OH}}{\text{COOH}}$	

ale (în ordinea gr. mol. crescînde)

Găsit în	Autori
ceara de Carnauba, <i>Capernicia cerifera</i> , bacilii de tuberculoză	H. Stürcke (1884); R. J. Anderson și colab. (1936); S. D. Koonce și J. B. Brown (1945)
ceara de Carnauba, <i>Papaver somniferum</i> (capsule), bacilii de tuberculoză și alte ceruri	O. Hesse (1880); R. J. Anderson. (1929)
ceara de Carnauba	S. D. Koonce și J. B. Brown (1945); Ch. F. Krewson (1952)
numeroase ceruri, îndeosebi de pe frunze și fructe	S. M. Gordon (1928); A. Ch. Chibnall și colab. (1934); F. J. E. Collins (1935); M. Tsujimoto (1940)
ceara din bacilii de tuberculoză	N. Polgar (1954)
ceara de Carnauba, Candelilla și bumbac	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
ceara de Carnauba, Candelilla și bumbac	A. Ch. Chibnall și colab. (1934)
ceara de <i>Juniperus sabina</i> și multe alte conifere	J. Bougault și colab. (1908—1911, 1928); T. Kariyone și colab. (1952); H. Watanabe (1953)
ceara de numeroase conifere	J. Bougault și colab. (1908, 1910, 1928); T. Kariyone și colab. (1952); H. Watanabe (1953)
ceara de Carnauba, cutina de <i>Agave americana</i>	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955); M. Matic (1956)
"	"
scoarța de <i>Betula verrucosa</i> și <i>Quercus suber</i> , ceara de Carnauba	K. Kügler (1884); W. Jensen (1952); K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
ceara de Carnauba	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)

Denumirea substanței	Formula chimică	Constante fizice
Acid 26-hidroxihexacosanoic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
Acid 28-hidroxiocacosanoic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
Acid 30-hidroxitriacontanoic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	
b) dihidroxilați Acid 10,16-dihidroxi- hexadecanoic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	
Acid 10,18-dihidroxioc- tadecanoic	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	
c) trihidroxilați Acid 9,10,18, trihidroxi- octadecanoic (floionolic, config. treo (I), izofloio- nolic, config. eritro (II))	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	I p.t. 104°C II p.t. 133°C
3. Acizi bibazici Acid tapsic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	p.t. 124–126°C
Acid nonadecandicarbo- xilic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$	
Acid dieicosanoic (octadecandicarboxilic)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	p.t. 125–126°C
Acid japonic (diheneicosa- noic)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{19}\text{COOH}$	p.t. 115–118°C
Acid felogenic (eicosandi- carboxilic)	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	p.t. 124–126°C
Acid heneicosandicarboxilic	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{21}\text{COOH}$	p.t. 127,5°C
4. Hidroxilacizi bibazici Acid floionic	$\begin{array}{c} \text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	p.t. 121–124°C

Tabela 44 (continuare)

Găsit în	Autori
ceara de Carnauba	K. E. Murry și R. Schoenfeld (1955)
„	„
„	„
ceara de pe frunzele de <i>Olea europaea</i> , <i>Ligustrum japonicum</i> , <i>Agave americana</i>	M. Matic (1956); G. D. Meakins și R. Swindells (1959)
cutina de <i>Agave americana</i>	M. Matic (1956)
scoarța de <i>Quercus suber</i> , ceara de pe frunzele de <i>Olea europaea</i> , <i>Ligustrum japonicum</i> , <i>Agave americana</i>	F. Zetzsche și colab. (1931, 1937); M. Matic (1956); E. Seoane și colab. (1957); G. D. Meakins și R. Swindells (1959)
ceara de <i>Juniperus sabina</i> , <i>Verbascum thapsus</i>	J. Bougault (1910/11); L. Schmidt și E. Kotter (1932)
pseudoceara din semințe de <i>Rhus succedanea</i> (nesigur)	R. Schaall (1907); L. Ruzicka și colab. (1928)
pseudoceara din semințe de <i>Rhus succedanea</i> și <i>verniciifera</i>	Sh. Shina (1938, 1941, 1948)
„	L. A. Eberhardt (1888); A. C. Geitel și G. v. d. Want (1900); R. Schaall (1907); L. Ruzicka și colab. (1928)
scoarța de <i>Betula verrucosa</i> și <i>Quercus suber</i>	M. Tsujimoto (1932); Sh. Shina (1948); W. Jensen (1952)
pseudoceara de <i>Rhus succedanea</i> , <i>silvestris</i> și <i>toxicodendron</i>	B. Flaschenträger și F. Halle (1930); M. Tsujimoto (1932)
scoarța de <i>Quercus suber</i>	Gilson și Flückiger (1890); A. Guillemonat și G. Césaire (1949)

PROPRIETAȚI FIZICE

Cerurile vegetale sînt secretate de către cuticulă sub formă de grăunțioare, bastonașe sau cruste cu aspect de solzi. Bastonașele au de obicei o formă prismatică și sînt așezate perpendicular pe suprafața frunzelor.

Punctele de topire ale cerurilor vegetale se situează între 60 și 80°C (v. tabela 45). Cu cît catena alcoolilor și a acizilor participanți este mai lungă, cu atît punctul de topire este mai ridicat.

Tabela 45

Constante fizice și chimice ale unor ceruri vegetale

Ceară de *)	d_{15}°	p.t. °C	Indice de			Nesaponificabile
			aciditate	saponificare	iod	
Bumbac	0,965—0,980	64—66	38—45	159—178	23—38	28—34
Candelilla	0,982—0,976	66—70	12,7—20	56,3—68	14—36,8	66—74
Carnauba	0,990—0,999	83—85	4—9	78—86,5	10,1—13,5	54—55
Cînepă	0,963—0,982	67—69	18—22	77—82	22—28	60—63
Fibre (esparto)	0,966—0,988	68—74	18—34,5	62—72	6,5—16	50—70
Pisang	0,963—0,970	79—81	2—3	—	—	—
Raphia	—	82—83	4,9—6,5	50,3—51,3	7,7—10,7	—
Trestie de zahăr	0,980—0,982	73—80	8—10	48—57	9,8—12	68—70
Uricuri	—	79—83	12—22	66—72	—	26—31

*) Asupra originii diferitelor ceruri v. mai jos.

Cu apa cerurile vegetale formează emulsii. Solubilitatea în solvenți organici este asemănătoare celei a gliceridelor.

PROPRIETAȚI CHIMICE

Cerurile vegetale prezintă o rezistență mărită față de agenți chimici și fizici. Aceasta se explică pe de o parte prin aceea că ceridele sînt mult mai greu saponificabile, decît gliceridele. Pentru saponificarea lor totală este necesară o concentrație mai mare de hidroxid și un timp prelungit de reacție. Pe de altă parte reactivitatea scăzută a cerurilor vegetale se datorește în bună parte conținutului lor în parafine.

Spre deosebire de gliceride, ceridele nu dau naștere la acroleină prin încălzire la temperaturi ridicate, neavînd glicerol în moleculă.

Datorită conținutului mic în acizi nesaturați, cerurile vegetale prezintă indice de iod scăzut (v. tabela 45).

DIFERITE CERURI VEGETALE

Ceruri cu conținut ridicat în ceride (ceruri de palmier). Ceara de Carnauba, care se obține de pe frunzele de *Corypha* sau *Copernicia cerifera* din America de Sud, este cea mai mult utilizată

și mai bine studiată ceară vegetală. Ea conține sub formă de ceride, cit și liberi, alcooli normali cu $C_{24}-C_{34}$ și anume 1% C_{24} , 4% C_{26} , 5% C_{28} , 14% C_{30} , 51% C_{32} și 22% C_{34} . Principalul alcool este deci n-dotriacontanolul. Ceara de Carnauba mai conține trei glicoli superiori, în cantitate totală de 2%.

În constituția cerii de Carnauba intră acizi $C_{18}-C_{30}$ și anume 3% C_{18} , 11,5% C_{20} , 9% C_{22} , 30% C_{24} , 12% C_{26} , 16,5% C_{28} și 7% C_{30} . Dintre aceștia 38% sînt acizi n-alifatici și 62% hidroxiacizi, a căror constituție exactă nu este încă cunoscută.

Ceara de Uricuri, ce se obține de pe frunzele de *Attalea excelsa* sau *Cocos coronata*, conține 59% ceride, 17% parafine, 10% acizi liberi, 12% rășini saponificabile și 2% substanțe minerale.

La ceara de *Raphia pedunculata* a fost stabilit următorul conținut în alcoolii superiori: 40% C_{28} , 40% C_{30} și 20% C_{32} .

Ceara de *Ceroxylon andicolum* din Indii și America de Sud și ceara de *Kloptstockia cerifera* din Columbia, sînt ceruri care se găsesc pe trunchiul palmierilor. Ele seamănă ca aspect și proprietăți cu ceara de Carnauba dar conțin o cantitate destul de mare de rășini.

Ceruri cu conținut ridicat în parafine. Ceara de Candelilla, de pe frunzele și ramurile de *Euphorbia antisiphilitica* și de *Pedilanthus pavonis*, conține 50–52% parafine, printre care predomină hentriacontanolul, $C_{31}H_{64}$. Ceara mai conține 25% acid miricic (numit și melisinic sau melistic), $CH_3(CH_2)_{28}COOH$ și 10–14% alcooli superiori.

Bogate în parafine (heptacosan, nonacosan) sînt de asemenea majoritatea cerurilor de pe frunzele late de arbori. În unele din aceste ceruri s-a identificat și o cetonă superioară, hentriacontanona (palmitona, $C_{31}H_{62}O$).

Ceruri cu conținut ridicat în parafine sînt și majoritatea celor de pe suprafața fructelor; ele sînt formate în primul rînd din n-nonacosan și n-heptacosan. Aceste ceruri conțin și următorii alcooli superiori n-10-nonacosanol, n-hexacosanol, n-octocosanol și n-triacontanol, de asemenea o serie de acizi cu catenă lungă. A fost găsit în ceara de pe suprafața merelor și acidul ursolic, $C_{29}H_{46}(OH)COOH$ (v. vol. II).

Bogate în parafine sînt de asemenea ceara de pe frunzele de tutun (parafine $C_{25}-C_{33}$) și ceara frunzelor de varză, care conține 95% n-nonacosan și 5% n-hentriacontan.

În ceara din florile de trandafiri au fost găsite numai în cantitate mică parafine cu catenă mai scurtă de C_{21} și în cantitate mai mare parafine superioare cu număr impar de C, $C_{21}H_{44}$ (6,5%), $C_{23}H_{48}$ (16,5%), $C_{25}H_{52}$ (17,5%), $C_{27}H_{56}$ (23,1%), $C_{29}H_{60}$ (25,1%), $C_{31}H_{64}$ (10,0%), $C_{33}H_{68}$ (1,2%) și $C_{35}H_{92}$ (0,1%) (A. C. Chibnall și colab., 1955).

Ceruri cu conținut mic în parafine. Ceara de trestie de zahăr apare sub formă de bastonașe pe tulpinile trestiei de zahăr. Caracteristic pentru această ceară este absența acizilor superiori $C_{24}-C_{34}$. Ea conține 0,6% acid capronic, 27,7% acid palmitic, 22,4% acid stearic, 3,3% acid arahic și 41,5% acid oleic. Ceara conține 5% parafine, în primul rînd n-pentatriacontan.

Ceara de bumbac, încrustată în fibrele de bumbac, conține cantități mici de parafine. Restul cerii este format din esteri ai unor alcooli supe-

riori avînd număr par de atomi de carbon și acizi $C_{24}-C_{34}$, cît și din acizi liberi.

Ceruri lipsite de parafine. Cerurile ierburilor, ca cele de *Dactylis glomerata*, *Lolium perenne*, *Medicago sativa*, sînt lipsite de parafine și se caracterizează printr-un conținut ridicat în alcooli superiori, în primul rînd n-hexacosanol, n-triacontanol și n-tetracosanol. Conținutul în acizi este de 10–20%.

Alte ceruri vegetale comerciale. Se cunosc și alte ceruri vegetale avînd utilizări practice, a căror compoziție chimică este însă puțin cunoscută. Menționăm astfel:

Ceara de pisang, de pe frunzele diferitelor specii de *Musa*, ca *Musa cera* sau *sapientum*, care cresc în Java. În această ceară au fost găsiți alcooli n-primari C_{28} 20%, C_{30} 40% și C_{32} 40%.

Ceara de cafea, de pe boabele de cafea. Se obține din reziduul rămas la extragerea cafeinei din boabe.

Ceara de fibre sau de esparto, din ierburile Alfalfa și Esparto, ce cresc în Spania de sud-vest și în Africa de nord. Conținutul cerii în acizi superiori este de 46%. Ceara se separă din apele reziduale alcaline de la prelucrarea ierburilor pentru obținerea celulozei.

Ceara de gondau, din sucule lăptos de *Ficus cerifera*, care crește în arhipelagul Indiilor de răsărit.

Cera de Iojoba, de pe semințele de *Simmiondsia californica*.

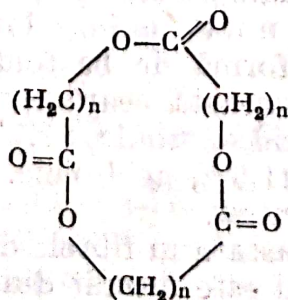
Ceara de Cochîn-China („grăsimea de Căy-Căy”) din fructele de *Irvingia olivieri*.

Etolide. Prin etolide se înțeleg ceride vegetale de structură chimică diferită de aceea a celorlalte ceride vegetale. Etolidele formează componentul principal al cerurilor din conifere. Ele sînt esteri ai unor hidroxi-acizi superiori, formați prin esterificarea grupării carboxilice a unui hidroxi-acid cu gruparea hidroxică a aceluiași sau a altui hidroxi-acid. Cel mai frecvent se întîlnesc în etolide doi ω -hidroxi-acizi și anume acidul sabinic (hidroxi-laurinic), $CH_2OH(CH_2)_{10}COOH$ și acidul juniperic (hidroxi-palmitic), $CH_2OH(CH_2)_{14}COOH$.

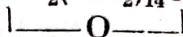
În unele etolide, ca cele din *Picea pungens*, a fost găsit și acidul 14-hidroxi-decanoic (E. v. Rudloff, 1959).

La formarea etolidelor participă de obicei 3–5 molecule de hidroxi-acizi. Întrucît spectrele în infraroșu, cît și alte comportări ale etolidelor nu indică prezența unor grupări $-OH$ și $-COOH$ libere, se admite că structura lor nu este liniară, cum se credea mai de mult, ci ciclică.

O etolidă formată din 3 molecule de hidroxi-acizi ar putea fi reprezentată precum urmează



Astfel de substanțe macrociclice naturale par a avea o stabilitate destul de mare. În unele etolide, ca de exemplu în cele de *Juniperus sabina*, a fost găsită lactona acidului juniperic, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}$, care reprezintă

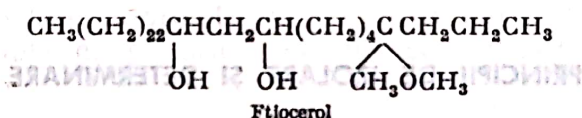


de asemenea o substanță macrociclică.

Etolidele sînt însoțite în cerurile din conifere de acizi grași superiori, de exemplu în *Picea pungens* de acizi grași cu C_{12} — C_{18} .

Etolide au fost găsite în cazuri patologice în urina omului.

Ceride microbiene. În microorganisme se găsesc ceride caracteristice, deosebite de cele din plantele superioare. Mai binecunoscute sînt ceridele din bacterii. Majoritatea bacteriilor conțin cantități mici, 0,3—0,8% ceride, bacteriile acidorezistente prezintă în schimb un conținut ridicat în ceride, de 5—11% din substanța uscată. Ceridele acestor bacterii sînt constituite din esteri ai acizilor grași cu alcooli superiori secundari dextrogiri, ca (+)-izooctadecanolul, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CHOHCH}_3$ și (+)-izoeicosanolul, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CHOHCH}_3$. În bacilul tuberculozei s-a găsit un alcool superior, numit ftiocerol, cu formula brută $\text{C}_{35}\text{H}_{72}\text{O}_3$, și formula de structură probabilă de mai jos (J. A. Hall și colab., 1954/55; R. Ryhage și colab., 1956), cît și cetoalcooli ftiodiolona [$\text{C}_{33}\text{H}_{66}(\text{CO})(\text{OH})_2$] și ftiocerolona [$\text{C}_{33}\text{H}_{66}(\text{CO})(\text{OH})(\text{OCH}_3)$] (H. Demarteau-Ginsburg și colab., 1953).



În bacilul leprei s-a găsit un alcool superior ciclic, cu formula brută $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$. În ceridele bacilului difteric a fost identificat un alcool superior nesaturat, numit alcool corinic (E. M. Gubarev și I. L. Vaculenco, 1945).

Alcooli din ceridele microbiene sînt esterificați cu acizi care se găsesc și în gliceridele din microorganisme (v. tabela 34). De multe ori este foarte greu de precizat dacă un alcool sau un acid izolat din bacterii provine dintr-o ceridă sau altă lipidă simplă sau complexă.

Pseudoceruri. Unele gliceride se aseamănă ca aspect și în unele comportări cu cerurile propriu-zise și poartă din aceste motive denumirea uzuală, dar improprie, de ceară. Astfel ceara de Japonia sau de sumach, care se obține de pe frunzele diferitelor soiuri de *Rhus* este formată în primul rînd din gliceride.

Ca pseudoceruri pot fi considerate și microzidele, care se găsesc asociate cu lipidele din bacterii și care sînt esteri ai unor acizi grași cu oligo- sau poliglucide (v. p. 94).

RĂSPINDIRE

Cerurile vegetale apar ca excreții la suprafața frunzelor, fructelor, florilor și în unele cazuri, ca de exemplu la *Acer rubrum*, la suprafața întregii plante. Stratul de ceară care acoperă îndeosebi partea de dedesubt a frunzelor poate atinge la plantele tropicale și din regiuni aride o grosime

de câțiva mm. Stratul de ceară de la suprafața merelor formează 0,5—1 % din greutatea cojii proaspete. În majoritatea cazurilor cerurile sînt amestecate cu cantități mici de gliceride și în cazuri speciale, ca de exemplu la *Xerophytele* din deșerturi, cu rășini. Plantele din regiunile foarte umede nu produc decît puține ceruri.

Frunzele tinere regenerează ușor cerurile dacă acestea sînt îndepărtate, nu însă frunzele bătrîne.

Cutina de pe suprafața frunzelor și suberina din coajă sau scoarță, conțin întotdeauna cantități mari de ceride.

Cerurile vegetale nu apar însă numai la suprafața plantelor, ci se găsesc adeseori și în celulele sau țesuturile din interior. Se găsesc astfel ceruri încrustate în fibrele de in și de cîneapă, în sucii lăptos al ficușilor, în celulele parenchimice din trunchiul *Balanophoraceelor*, în amestec cu terpene etc.

ROL FIZIOLOGIC

Cerurile de pe suprafața organelor vegetale împiedică pierderile prea mari de apă prin transpirație și protejează totodată planta contra unor agenți externi dăunători.

PRINCIPII DE IZOLARE ȘI DETERMINARE

Izolarea și determinarea cerurilor vegetale se face principal după aceleași metode ca cele arătate la gliceride.

Cerurile comerciale, ca ceara de Carnauba și de Pisang, se obțin de obicei prin îndepărtarea pe cale mecanică a stratului de ceară de pe suprafața frunzelor sau a fructelor. De pe 100 frunze de *Musa sapientum* se obțin spre exemplu 500 g ceară brută. Ceara brută se purifică prin retopire și rafinare cu NaOH. Alte ceruri, cum este ceara de Candelilla, se obțin prin extragere cu apă fierbinte slab acidulată sau prin extragere cu solvenți organici, cum sînt benzina, benzenul, eterul etc. Astfel de exemplu, ceara de trestie de zahăr se obține prin extragere cu benzină sau benzen a tulpinilor rămase după separarea sucii zaharos prin presare. Ceara de bumbac se extrage din fibrele de bumbac cu eter, benzen sau alt solvent.

UTILIZARI PRACTICE

Utilizările practice ale cerurilor vegetale se bazează pe proprietățile lor plastice și de emulsionare. Se folosesc ceruri vegetale, ca ceara de Carnauba, ceara de Pisang etc. la fabricarea chiturilor, cleiurilor, lacurilor, cerii de sigil și de parchet, cremii de ghetă, săpunurilor, la imprimarea plăcilor de patefon, ca plastifianți în industria cauciucului etc.

În aceste utilizări cerurile naturale sînt înlocuite în timpul din urmă din ce în ce mai mult cu diferite ceruri sintetice.

LIPIDE COMPLEXE

FOSFATIDE SAU FOSFOLIPIDE. CEREBRINE ȘI CEREBROZIDE

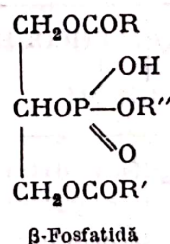
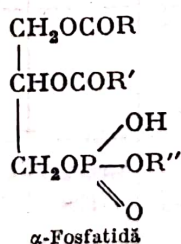
Pe lângă alcooli și acizi grași, componentele lipidelor simple, la construcția celor mai multe lipide complexe participă acidul fosforic și alte substanțe ca aminoalcooli, aminoacizi, în unele cazuri inozitolul și una sau mai multe glucide. O excepție constituie cerebrinele din ciuperci, care nu conțin acid fosforic.

Acidul fosforic fiind un component al mării majorități a lipidelor vegetale complexe cunoscute până în prezent, ele sînt denumite și fosfatide (J. L. W. Thudichum, 1901) sau fosfolipide. Fosfatidele vegetale sînt în linii generale asemănătoare celor de origine animală.

Cu toate că prima lipidă vegetală conținînd fosfor a fost izolată de W. Knop (1856) cu mai bine de 100 ani în urmă și cu toate că se știe că lipidele complexe sînt universal răspîndite în toate țesuturile vegetale, cunoștințele noastre privind constituția și proprietățile acestor substanțe sînt încă pline de lacune, aceasta din cauză că în organele vegetale fosfatidele se găsesc de obicei în cantitate foarte mică, în asociație cu alte substanțe, de care separarea completă întîmpină dificultăți. Fosfatidele vegetale se găsesc asociate cu gliceride, glucide și proteide.

CONSTITUȚIE CHIMICĂ GENERALĂ

Majoritatea fosfatidelor vegetale sînt esteri ai glicerolului cu acizi grași și cu acid fosforic; la rîndul său acidul fosforic este esterificat cu un aminoalcool, un aminoacid sau un inozitol. Fosfatidele corespund deci următoarelor formule generale, care se deosebesc prin poziția acidului fosforic în moleculă



în care R și R' reprezintă resturi de acizi grași saturați sau nesaturați, iar R'' restul de aminoalcool, aminoacid sau inozitol. Toate fosfatidele vegetale sînt optice active.

În unele fosfatide, găsite recent în regnul vegetal, locul glicerolului este luat de un amino-triol, numit fitosfingozina. Lipidele complexe cu azot se caracterizează prin raportul N : P din moleculă.

UNITAȚI STRUCTURALE ALE FOSFATIDELOR VEGETALE

Dintre elementele structurale ale fosfatidelor vegetale, *glicerolul* și *acizii grași* au fost descriși în cadrul gliceridelor. Din seria acizilor grași saturați au fost găsiți în fosfatidele vegetale acizii : lauric, miristic, palmitic, stearic și arahic, iar dintre acizii nesaturați : acidul oleic, palmitoleic, erucic, linolic, și linolenic. Determinarea precisă a acizilor grași din fosfatide întâmpină de multe ori dificultăți din cauză că ele nu pot fi separate complet de trigliceridele însoțitoare.

În unele lipide complexe (sfingofosfatide) se găsește un acid gras neîntâlnit în alte lipide vegetale și anume acidul cerebronic sau α -hidroxilignoceric, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CHOHCOOH}$.

Din lipidele complexe din ciuperci și bacterii au fost izolați unii hidroxi-acizi neîntâlniți în lipidele din plantele superioare. Acești acizi sînt arătați în tabela 46.

Tabela 46

Hidroxi-acizi izolați din lipidele complexe din ciuperci și bacterii (în ordine alfabetică)

Denumirea substanței	Formula chimică	p.t. °C	$[\alpha]_D$	Autori
Acid cerebronic (frenosinic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CHCOOH}$ OH	100— 101	+3,4° (17°)	T. Oda (1952) ; A. Chibnall și colab. (1953)
Acid corinomicolenic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ OH C ₁₄ H ₂₉			J. Pudles și E. Lederer (1953)
Acid corinomicolic	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ OH C ₁₄ H ₂₉	70	+7,5	E. Lederer și J. Pudles. (1951)
Acid α , β -dihidroxitetraconsanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ OH OH			T. Oda (1952)
Acid α -hidroxicerotic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CHCOOH}$ OH	103,5— 105	+2,1°	F. Reindel (1930) A. Chibnall și colab. (1953)
Acid 3-hidroximiristic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ OH	73— 74	-9,4° (25°)	M. Ikawa și colab. (1953)
Acid α -hidroxioctacosanoic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{CHCOOH}$ OH			E. Ruppel (1937)

În tabela 47 este dat conținutul în principalii acizi grași al fosfatidelor din câteva semințe.

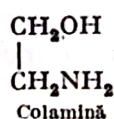
Tabela 47

Conținutul în acizi grași al fosfatidelor din câteva semințe

Fosfatide din semințe de	% din totalitatea acizilor							
	Acizi		palmitic	stearic	palmit- oleic	oleic	linolic	linolenic
	saturați	nesaturați						
Grâu	16,5	73,4					95—98	
Orz	14,8	84,6				27,5	54,8	
Ovăz	12,2	86,1				11,5	86,5	
Floarea-soarelui			14,7	5,1		19,3	45,9	
Soia {lecitine			16—17,3	6,0	5,5	13—19	53—63	2—3,7
{cefaline			11,7	4,0	8,6	9,8	55	4
Bumbac			17,3	7,3	1,5	20,3	44,4	
In			11,3	10,6	3,5	33,6	20,4	17,4
Rapiță			8,3		2,1	22,4	42,2	
Arachide			16,2	2,8		19,3	22,7	

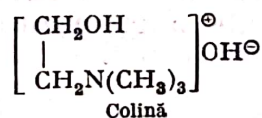
Principalii *aminoalcooli* care intră în compoziția fosfatidelor vegetale sînt colamina, colina, sfingozina și fitosfingozina.

Colamina (etanol-amina) este în stare pură un lichid vîscos, solubil



în apă, cu p.f. de 171°C.

Colina (trimetil-hidroxi-colamina) este o substanță cristalină higroscopică, solubilă în apă, cu caracter puternic bazic. Se descompune ușor



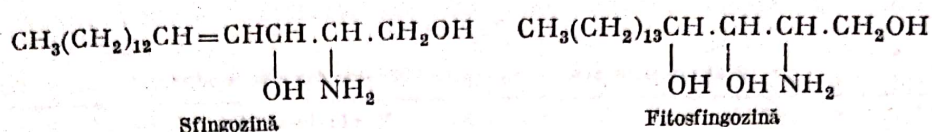
la încălzire în oxid de etilenă, trimetilamină și apă. Mai stabile sînt sărurile colinei cu HCl (clorhidratul), cu acid picric și cu clorurile unor metale, ca AuCl_4 , PtCl_6 etc. Prin oxidare colina se transformă în betaină. Sintetic colina se obține din oxid de etilenă, trimetilamină și apă.

Colina se găsește în organismele vegetale nu numai ca și component al fosfatidelor, ci și liberă, îndeosebi în semințe, dar și în cartofi, sfeclă etc. sau esterificată.

În rădăcinile multor plante a fost identificat colinsulfat, care pare să constituie o rezervă de sulf pentru plantă (P. Nissen și A. A. Benson, 1961).

Din *Artocarpus integra* a fost izolată acetilcolină (R. Chun Yu Lin, 1955).

Sfingozina este un amino-diol nesaturat, component al cerebrinelor din ciuperci. Formează din eter ace insolubile în apă. Supusă oxidării



sfingozina este transformată în acid miristic. Cu H_2SO_4 dă un sulfat, p.t. $233-234^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -13,12^\circ$ (în cloroform).

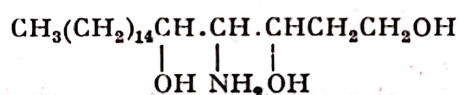
Fitosfingozina este un amino-triol, care a fost izolat mai întâi din lipide complexe din ciuperci (F. Reindel, 1930; T. Oda, 1952) și relativ recent (H. E. Carter, 1954) din fosfatide vegetale din boabe de cereale și soia.

Fitosfingozina se deosebește de sfingozina, nesaturată, din cerebrine și din sfingomielinele care se găsesc în țesutul nervos animal, prin aceea că la dubla legătură a sfingozinei se găsește adăugată o moleculă de apă.

Studii recente asupra stereochemiei fitosfingozinei au arătat ca ea este D-ribo-1,3,4-trihidroxi-2-amino-octadecan (H. E. Carter și H. S. Hendrickson, 1963).

Din fosfatidele semințelor de cîneapă și soia a fost separată dehidrofitosfingozina, care se deosebește de sfingozină prin prezența unei duble legături $\Delta^{8:9}$ (H. E. Carter și colab., 1958, 1962) (v. și p. 413).

În cazuri rare se găsește în cerebrine un amino-triol care se deosebește de sfingozină și fitosfingozină prin aceea că conține două grupări CH_2 în plus, avînd deci 20 atomi de carbon în moleculă, cît și prin aranjarea grupărilor $-\text{OH}$ și $-\text{NH}_2$



Inozitolul (v. vol. II) apare în fosfatidele vegetale sub diferite forme izomere, în majoritatea cazurilor încă neprecizate.

Glucidele, componente ale sfingoinozitofosfatidelor, sînt descrise la capitolul glucide.

PROPRIETAȚI FIZICE

Fosfatidele vegetale purificate se prezintă de obicei sub forma unei mase ceroase, mai rar sub formă de pulbere. Unele fosfatide au putut fi obținute și sub formă cristalină. În contact cu aerul ele suferă ușor transformări, colorîndu-se în galben sau brun. Toate fosfatidele sînt foarte higroscopice. Preparatele pure au miros de pește proaspăt.

Majoritatea fosfatidelor au caracter de amfion. Cu apă multă formează soluții coloide sau emulsii, din care precipită la adăugare de săruri. Fosfatidele sînt liposolubile. Se solvă de asemenea în majoritatea solvenților organici, cu excepția acetonei și a acetatului de metil. În stare impură multe fosfatide se solvă înșă mai mult sau mai puțin și în acetonă. Multe

fosfatide măresc prin prezența lor solubilitatea altor substanțe. Din soluțiile alcoolice fosfatidele sînt precipitate de către clorura de cadmiu și clorura de platină.

Fosfatidele vegetale sînt optic active și anume dextrogire. Valoarea rotației $[\alpha]_D$ este de circa $+11,4$ pentru soluții de 1–2%. Prin încălzire în soluție fosfatidele se racemizează.

PROPRIETĂȚI CHIMICE

Datorită conținutului în acizi grași nesaturați, fosfatidele se autooxi-dează în contact cu aerul, suferind transformări oxidative mai mult sau mai puțin profunde. Pentru aceleași motive fosfatidele adăunează halo-genii și se pot hidrogena. Indicele de iod al fosfatidelor vegetale variază în limite destul de largi, după cum se poate vedea din tabela 48.

Tabela 48

Indicele de iod al unor fosfatide vegetale

Fosfatide din	Indice de iod	Fosfatide din	Indice de iod
Semințe de grâu	82	Semințe de bumbac	60–70
„ „ ovăz	89	„ „ arachide	52
„ „ porumb	40–65	Frunze de iarbă	125–144
„ „ soia	90–100	Frunze de varză creță	143

Fosfatidele hidrogenate se pot obține sub forma unei mase cristaline, nehiroscopice și neautooxidabile.

Sub acțiunea alcaliilor, a acizilor și a unor enzime specifice, fosfatidele se hidrolizează. Hidroliza totală necesită de obicei o fierbere mai îndelungată cu $Ba(OH)_2$, KOH sau HCl .

CLASIFICARE

După natura substanțelor componente fosfatidele se pot clasifica precum urmează :

I. Glicerofosfatide

1. Acizi fosfatidici
2. Gliceroaminofosfatide (glicerofosfoaminolipide)
 - a) Cefaline (colaminfosfatide)
 - b) Lecitine (colinfosfatide) și lizolecitine
 - c) Serinfosfatide și alte aminoacidfosfatide
3. Gliceroinozitofosfatide

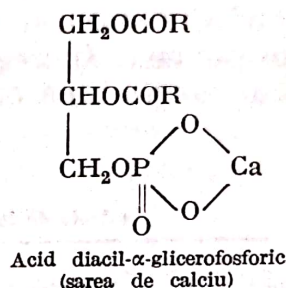
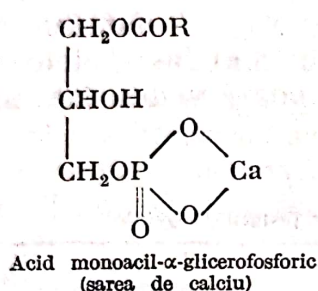
II. Sfinhofosfatide

Această clasificare se bazează pe structura fosfatidelor găsite pînă în prezent în regnul vegetal.

DIFERITE FOSFATIDE VEGETALE

În organele vegetale au fost găsite următoarele tipuri de fosfatide :

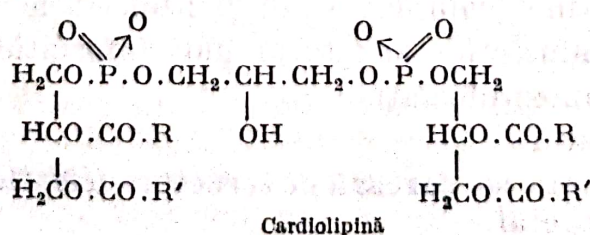
GLICEROFOSFATIDE. Acizi fosfatidici. Sînt cele mai simple fosfatide vegetale. Ei sînt esteri mono- și diacilglicerofosforici, care apar în organismele vegetale mai rar liberi, mai frecvent sub formă de săruri de calciu, corespunzătoare formulelor



Acizi fosfatidici au fost izolați pentru prima dată de către H. I. Channon și A. C. Chibnall (1927) din frunze de varză creată și au fost găsiți mai târziu în numeroase alte plante. Este astăzi dovedit că acizii fosfatidici reprezintă produși intermediari în sinteza unor fosfatide mai complexe, cum sînt lecitinele, sau produși de hidroliză enzimatică ai fosfatidelor complexe. Astfel de hidrolize pot avea loc și în timpul operațiilor de extragere a fosfatidelor din organele vegetale ; în acest caz apar și acizi fosfatidici de tipul β , care se formează din cei de tipul α prin izomerizare în timpul hidrolizei.

Acizi fosfatidici de tipul acidului α -plasmalogenic din regnul animal, în care apar în locul acizilor organici aldehide superioare legate acetalic de glicerol și care constituie produși de hidroliză a acetal-fosfatidelor, numite plasmalogene (R. Feuglen, 1925, 1938/39) nu au fost identificați pînă în prezent în regnul vegetal.

În timpul din urmă au fost semnalate în cloroplaste și în cromatoforii bacteriilor diglicerofosfatide identice cu **cardiolipina**, care se credea că



nu ar exista decât în țesuturile cardiace și în alte țesuturi animale (G. V. Marinetti și colab., 1958; A. A. Benson și E. H. Strickland, 1960).

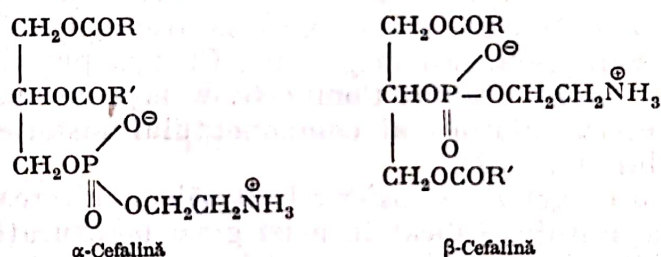
Acizii fosfatidici sînt substanțe de consistență uleioasă, solubile în solvenți organici, îndeosebi în eter. Sărurile lor cu metalele alcaline sînt solubile în apă și greu solubile în solvenți organici. Sărurile de Ca și Ba sînt insolubile în apă, dar ușor solubile în eter. În contact cu aerul acizii fosfatidici se autooxidează.

Supuși hidrolizei cu $\text{Ba}(\text{OH})_2$, acizii fosfatidici dau acid fosfoglicerice și acizi grași. Dintre aceștia din urmă au fost găsiți următorii acizi: lauric, miristic, palmitic, stearic, oleic, linolic și linolenic.

Glicerofosfatide au fost obținute și prin sinteză (de exemplu M. A. Hoefnagel și colab., 1960).

Gliceroaminofosfatide (glicerofosfoaminolipide). Gliceroaminofosfatidele sînt constituite din glicerol, acizi grași, acid fosforic și colamină, colină sau un aminoacid.

Cefaline (colaminofosfatide). Sînt glicerofosfatide în care acidul fosforic este esterificat cu colamina. Ele corespund formulei



Cefalinele au fost descoperite de către I. L. W. Thudichum (1901) în creierul omului și al animalelor. Ele sînt probabil de tipul α . Mai tîrziu au fost găsite și în numeroase organe vegetale, îndeosebi în germenii, unde însoțesc lecitrinele (G. Trier, 1913; P. A. Levene și J. P. Rolf, 1924; B. Rewald, 1937; A. Heiduschka și W. Neumann, 1938 etc.).

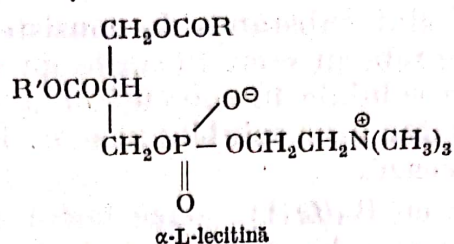
Cefalinele se deosebesc de lecitrine prin solubilitatea în anumiți solvenți. Astfel cefalinele sînt insolubile sau greu solubile în alcool metilic, etilic (la rece), eter uscat și piridină, pe cînd lecitrinele se solvă ușor în acești solvenți. Combinația cefalinelor cu clorura de cadmiu este mai ușor solubilă în solvenți organici decât cea a lecitinelor. Combinația cadmică a cefalinelor vegetale nu are o constituție bine definită.

În hidrolizatele cefalinelor din soia au fost identificați următorii acizi grași: palmitic, stearic, linolic și linolenic. În aceste cefaline raportul N : P a fost găsit 1 : 2.

α -Cefaline au fost obținute și prin sinteză (P. E. Verkade și L. I. Stegerhoek, 1958).

Lecitine (colinfosfatide). Sînt cele mai răspîndite și mai binecunoscute fosfatide vegetale. Numele de lecitine a fost dat acestor substanțe

de M. Gobley (1856), care le-a izolat pentru prima dată din gălbenușul de ou ($\lambda\epsilon\chi\theta\sigma$ = gălbenuș de ou). α -L-lecitinele corespund formulei



Prezența colinei în lecitine a fost pusă în evidență de către C. Diaconov (1867). Se pare că lecitinele vegetale sînt ca și cele animale, numai de tipul α -L. Apariția acidului β -glicerofosforic printre produșii de hidroliză ai lecitinelor se explică prin migrarea acidului fosforic din poziția α în poziția β în timpul hidrolizei (E. Baer și colab., 1948, 1953; C. Long și M. F. Maguire, 1953).

Prin hidroliză lecitinele vegetale dau aceiași produși (glicerol, acizi grași, acid fosforic și colină) ca și lecitinele de origine animală (E. Schulze și A. Likiernik, 1891).

Lecitinele se prezintă ca o masă ceroasă, unsuroasă, de culoare gălbuie sau — în stare mai puțin pură — brună. Lecitinele perfect pure sînt cristalizabile. În solvenți organici, cu excepția acetonei, lecitinele sînt solubile. Ele se solvă de asemenea în grăsimi. Cu apă puțină se gonflează, cu apă multă dau emulsii stabile. Comportarea față de apă și grăsimi se explică prin caracterul hidrofil al componentului fosforic și caracterul hidrofob al restului moleculei.

În contact cu oxigenul atmosferic lecitinele se alterează ușor, datorită în special conținutului ridicat în acizi grași nesaturați. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hidrolizează ușor lecitinele în acid glicero-fosforic, colină și acizi grași. Hidroliza lecitinelor are loc și sub acțiunea unor enzime specifice. Enzima numită lecitinaza A, care se găsește în numeroase organe animale și se izolează cel mai bine din veninul șarpelui cobra, cauzează doar o separare prin hidroliză a acidului gras nesaturat, transformînd lecitina în lizolecitină. Lecitinaza B ce se găsește de asemenea în diferite organe animale, cît și în ciuperci superioare, separă din lizolecitină și acidul gras saturat. Alte enzime din grupa fosfatazelor eliberează din lecitine acidul fosforic.

În tabela 49 este dat conținutul în cefaline și lecitine al cîtorva fosfatide vegetale (H. Roth și P. Schuster, 1940; B. Rewald, 1942).

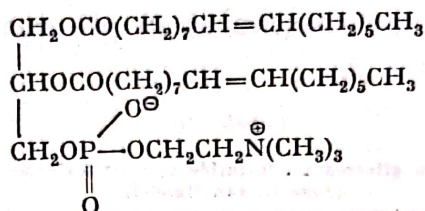
Tabela 49

Conținutul în cefaline și lecitine al cîtorva fosfatide vegetale

Fosfatide din semințe de	Cefaline %	Lecitine %
Arachide	64	36
Bumbac	71	29
Floarea-soarelui	61	39
In	64	36
Lupin	74	26
Sesam	48	52
Soia	65	35

Lecitine se găsesc și în ciuperci și bacterii, de exemplu în *Aspergillus sydowi* (F. M. Strong și colab., 1934/35) și în drojdie (L. F. Salisbury și R. J. Anderson, 1936).

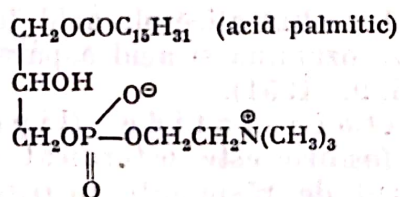
Din drojdie a fost izolat dipalmitoleil- α -lecitina ($[\alpha]_D + 6,6^\circ$) (D. J. Hanahan și M. E. Jayko, 1952).

Dipalmitoleil- α -lecitină

Lecitine cu acizii stearic, palmitic și oleic au fost obținute și prin sinteză (A. Grün și R. Limpächer, 1926; E. Baer și colab., 1950, 1956; R. Berchtold, 1958).

Lizolecitine. Prin lizolecitine se înțeleg lecitine, cu puternică acțiune hemolitică, care se obțin — după cum s-a arătat mai sus — prin hidroliza enzimatică parțială a lecitinelor, cauzată de lecitinaza A.

Prezența unor lizolecitine în regnul vegetal a fost semnalată pentru prima dată de M. Iwata (1930) în orezul decorticat. Iwata atribuie lizolecitinei din orez următoarea structură



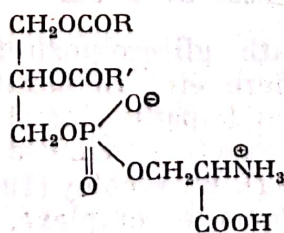
Lizolecitină

Au mai fost găsite lizolecitine în semințele de grâu, secară, orz, hrișcă, orez și alte *Gramineae* (S. Hirao, 1931) și mai recent în uleiul de soia (K. Nielson, 1955).

Lizolecitine au fost izolate și din microorganisme, de exemplu din ciuperca *Lycoperdon giganteum* (M. Francioli, 1935) și din *Bacillus cereus* (A. R. Colmer, 1948).

Lizolecitina corespunzătoare formulei de mai sus cristalizează din etanol în ace lungi, p.t. $262-264^\circ\text{C}$ (desc.), $[\alpha]_D^{20} + 1,9^\circ$ în etanol și $-4,5^\circ$ în cloroform.

Serinfofosfatide și alte aminoacidfosfatide. Serinfofosfatidele sînt fosfatide în care acidul fosforic este esterificat cu serina



Serinfofosfatidă

Serinfosfatidele însoțesc în cantitate mică celelalte fosfatide, de exemplu cele din arachide (H. H. Hutt, 1950) și din soia (E. van Handel, 1954).

Au mai fost semnalate ca însoțind în cantitate mică fosfatidele principale încă alte aminoacidfosfatide în care aminoacizii participanți nu au putut fi încă identificați.

În tabela 50 este dat conținutul în gliceroaminofosfatide al unor fosfatide vegetale.

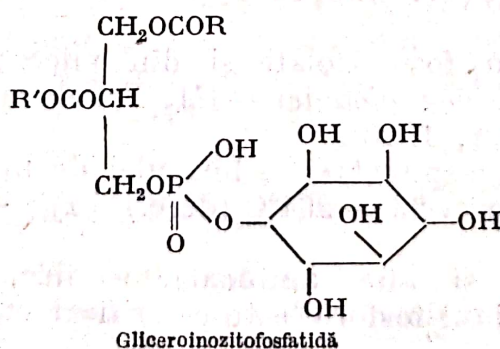
Tabela 50

Conținutul în gliceroaminofosfatide al unor fosfatide vegetale
(după E. van Handel)

Fosfatide	% din totalitatea fosfatidelor	
	soia	arachide
Gliceroaminofosfatide	64—67	76—79
Lecitine	28,5—32,5	41,5—42
Cefaline	18,5—21	16—16,5
Serinfosfatide	1—2	1,5—3
Alte aminoacidfosfatide	7—9,5	8,5

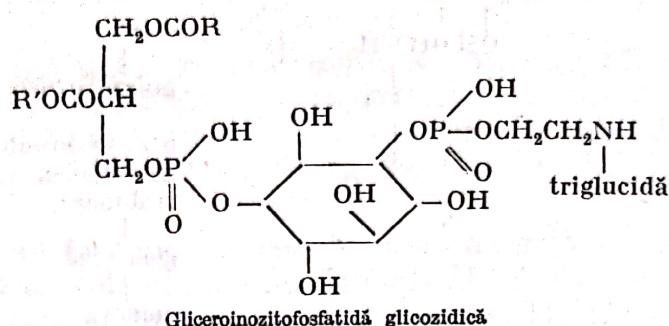
În bacterii gram-negative se găsesc de asemenea aminoacidfosfatide. Astfel în *Escherichia coli* și *Salmonella abortus equi* au fost găsite fosfatide care dau prin hidroliză glicerol, acid fosforic, acizi grași, D-glucozamină, colamină, necrozamină și acid asparagic (M. Ikawa și colab., 1953; G. Werner și colab., 1954).

Gliceroinozitifosfatide (lipozitoli). În gliceroinozitifosfatide acidul fosforic este esterificat cu mezoinozitol. Aceste fosfatide par a fi destul de răspândite în regnul vegetal, dar sînt încă prea puțin studiate. Primele fosfatide conținînd inozitol au fost găsite de către E. Klenk și R. Sakai (1939) în fasolea soia. Ele corespund formulei



Mai tîrziu au fost izolate gliceroinozitifosfatide și din germenii de grîu, din arachide, din pere etc. În cazul gliceroinozitifosfatidelor izolate din pere acizii grași participanți sînt alcătuiți din 16 și 18 atomi de carbon. Determinări mai exacte privind structura inozitifosfatidelor din uleiul de soia, executate de D. W. Wooley (1943) și I. Floch (1947, 1949), au arătat că acestea sînt substanțe complexe, de natură glicozidică, în care agliconul este format din glicerol, acizi grași, acid fosforic, inozitol

și un aminoalcool. Componenta glucidică poate fi o monoglucidă, ca galactoza sau o oligoglucidă. A. G. Pooli și T. Malkin (1953) atribuie gliceroinozitifosfatidelor izolate din arachide următoarea structură



Constituția exactă a triglucidei, la construcția căreia participă și arabinoza, nu este încă cunoscută.

Gliceroinozitifosfatide au fost găsite și în boabele de porumb (R. C. Schollfield și colab., 1950), în semințele de in (T. A. Mc Guire și F. R. Earle 1951), în mazăre (L. M. Lewis și A. C. Wagenknecht, 1960), în fasolea soia (R. C. Schollfield și colab., 1948; Yō Imai și colab., 1960) și în boabele de grâu (M. J. Morelec-Coulon și M. Faure, 1958). Gliceroinozitifosfatidele din semințele de in s-au putut fracționa în 2 componente. Raportul P : N : inozitol este următorul

gliceroinozitifosfatide din soia	2 : 1 : 1
„ „ in	2 : 1 : 1 și 4 : 4 : 1

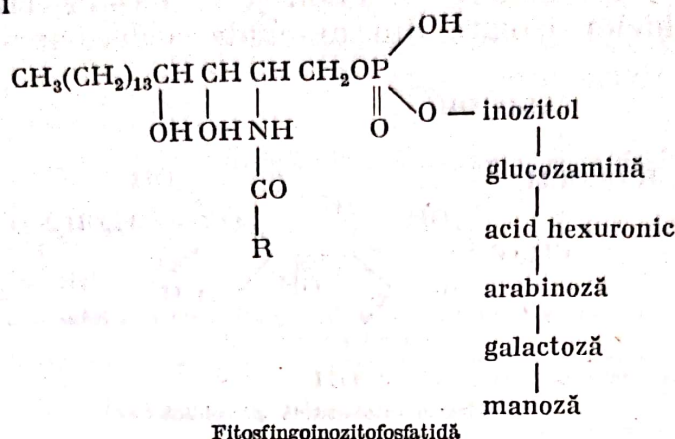
În gliceroinozitifosfatide izolate din soia s-au găsit D-arabinoză și D-glucoză (J. N. Hawthorne și E. Chargaff, 1954). Prin hidroliza gliceroinozitifosfatidelor izolate din uleiul de mazăre verde s-a obținut monofosfat de glicerol, monofosfat de inozitol, acizii palmitic, stearic și oleic (A. C. Wagenknecht și colab., 1959).

Gliceroinozitifosfatide conținând D-manoză se găsesc în bacterii, de exemplu în bacilii tuberculozei (R. J. Anderson și colab., 1938; E. Vilkas și E. Lederer, 1956; S. J. Angyal și B. Shelton, 1963) și fosfatide cu D-galactoză în *Salmonella typhi* (S. Őmelik, 1955).

S-a găsit că glicerofosfatidele din *Arachis hypogaea* conțin D-glucoză, D-galactoză, D-manoză și L-arabinoză (F. Aylward și B. W. Nichols, 1961).

SFINGOFOSFATIDE (FITOSFINGOINOZITOFOSFATIDE, FITOGLICOLIPIDE). Sfingofosfatidele, a căror existență în regnul animal, în primul rând în sistemul nervos al omului și al animalelor superioare, este de mult cunoscută, au fost descoperite în plantele superioare relativ recent (E. H. Carter, 1954). Cercetările lui Carter au arătat că sfingofosfatidele au o structură complexă, glicozidică, fiind formate din fitosfingozină, acizi grași, acid fosforic, inozitol, care constituie agliconul, componenta glucidică fiind for-

mată din glucozamină, un acid hexuronic, arabinoză, galactoză și manoză, conform schemei



Sfingofosfatide au fost izolate în stare mai pură din boabele de porumb, sub formă de pulbere albă, amorfă, insolubilă în solvenții organici obișnuiți, cu excepția celor bazici, ca piridină și morfolină. Se solvă de asemenea în alcalii diluate.

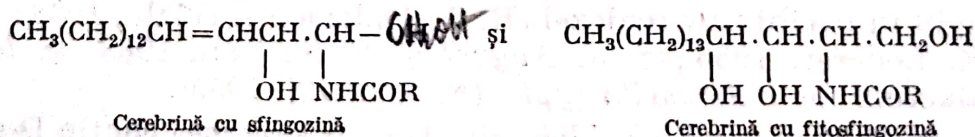
R în formula fitosfingoinozitofosfatidei reprezintă un acid gras superior. În sfingofosfatidele din porumb 65 % din acizii grași sînt formați din acid cerebronic (α -hidroxi-lignoceric), iar restul din acid lignoceric și alți acizi încă neidentificați. În sfingofosfatidele din boabele de soia 95 % din acizii grași sînt acizii palmitic și stearic, restul acid cerebronic.

Legătura mai exactă dintre glucidele din fitosfingoinozitofosfatide nu este încă lămurită.

CEREBRINE ȘI CEREBROZIDE

În ciuperci au fost semnalate încă mai de mult lipide ce conțin azot, dar nu și fosfor, numite cerebrine. Ele se aseamănă întrucîtva cu cerebrozidele din regnul animal, de care se deosebesc prin absența în moleculă a unui rest de monoglicidă.

Cerebrinele sînt amide ale sfingozinei sau ale fitosfingozinei, corespunzătoare formulelor



Au fost găsite cerebrine în următoarele ciuperci :

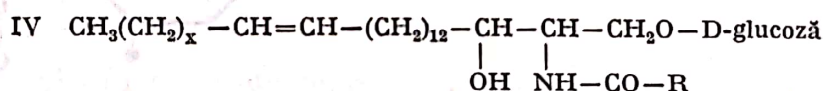
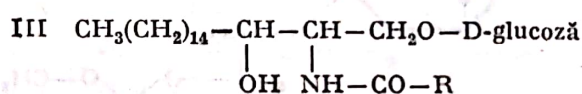
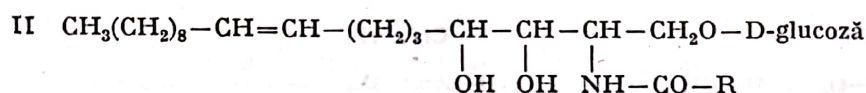
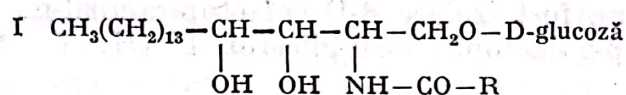
- | | | |
|--|---|--|
| <i>Amanita muscaria</i>
<i>Hypholoma fasciculare</i>
<i>Boletus satanas</i>
<i>Marasmius scorodoni</i>
<i>Polyporus pinicola</i> | } | (J. Zellner și colab., 1911, 1923, 1928) |
| <i>Aspergillus sydowi</i> (N. Bohonos și W. H. Peterson, 1943)
<i>Aspergillus citromyces</i>
<i>Claviceps purpurea</i> | } | (E. Ruppel, 1949) |
| <i>Penicillium</i> sp. (T. Oda, 1952) | | |

Cerebrinele din drojdii și *Aspergillus* conțin sfingozină, cele din *Penicillium*, fitosfingozină.

Într-un singur caz, al unor anumite drojdii, s-a găsit în locul sfingozinei un aminotriol cu 20 atomi de carbon (v. p. 404) (F. Reindel și colab., 1940).

Acizii care participă la construcția cerebrinelor (R în formulă) sînt în majoritatea cazurilor α -hidroxi-acizi, cum sînt acizii cerebronic, α -hidroxi-hexacosanoic, α -hidroxi-octocosanoic și mai rar acidul α,β -dihidroxitetraacosanoic sau acidul lignoceric, ca de exemplu în unele *Penicillium* (T. Oda, 1952).

Mai recent au fost identificate în făina de grâu cerebrozide de construcție analoagă cu cele din regnul animal (H. E. Carter și colab., 1961). Au fost găsite patru cerebrozide cu structurile I, II, III și IV



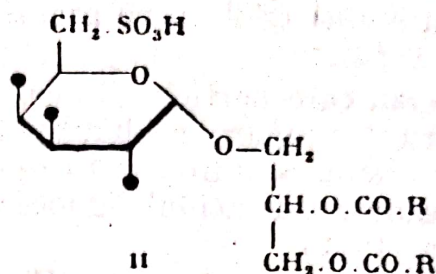
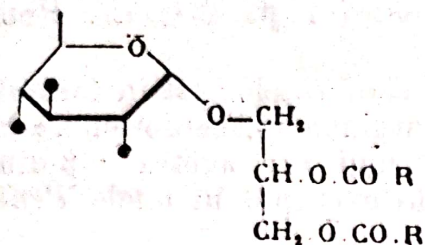
Compusul II se găsește numai în cantitate foarte mică.

După cum se vede din formulele de mai sus cerebrozidele din făina de grâu conțin unul din următorii aminoalcooli : fitosfingozină, dehidrofitosfingozină, dihidrosfingozină sau un aminoalcool cu catenă mai lungă încă neprecizată. În toate cazurile R reprezintă un acid gras, în primul rînd acidul α -hidroxistearic.

GLICOSULFOLIPIDE

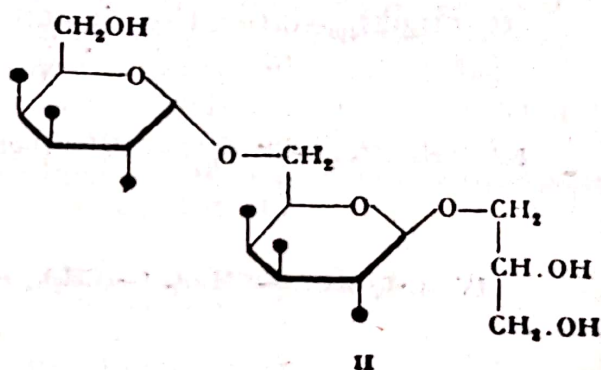
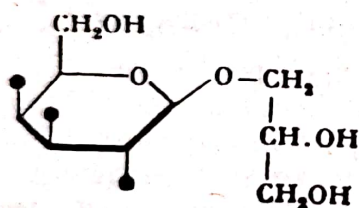
Au fost găsite în timpul din urmă în diferite organe vegetale combinații de tip glicozidic între glicerol sau o digliceridă și o 6-sulfo-6-desoxihexoză, numite glicosulfolipide (A. Benson și colab., 1959; M. Wintermans, 1960; H. Daniel și colab., 1961; M. Calvin și colab., 1961/62; M. Miyano și A. A. Benson, 1962). Din țesuturile fotosintetizante ale multor plante și din cromatoforii bacteriilor au fost izolate glicosulfolipide cu legătură α -glicozidică și anume 6-sulfo-6-desoxi- α -D-glucopiranozil-1,1'-

digliceridă (6-sulfo- α -D-chinovozopiranozil-1,1'-digliceridă), I și 6-sulfo- α -D-galactopiranozil-1, 1'-digliceridă, II



Glicerolul este esterificat în aceste digliceride cu un acid gras din seria C_{18} .

Din făina de grâu au fost izolate β -D-galactopiranozil-glicerol, I și α -D-galactopiranozil-1,6- β -galactopiranozil-glicerol, II (H. F. Carter și colab., 1956)



Acești glicozizi, care au fost numiți glicolipide, al căror aglicon este glicerolul sau o gliceridă, nefiind esteri nu sînt lipide propriu-zise, dar este posibil ca ei să reprezinte produși de hidroliză a unor glicosulfolipide cu legături β -glicozidice.

Prezența glicosulfolipidelor în țesuturile fotosintetizante ale plantelor constituie o indicație că aceste lipide complexe ar putea juca un rol fiziologic mai important, probabil în metabolismul glucidelor.

RĂSPÎNDIREA LIPIDELOR COMPLEXE ÎN REGNUL VEGETAL

În cantitate mică fosfatidele apar în aproape toate organele plantelor, superioare și inferioare. În cantitate ceva mai mare se găsesc lecitinele în semințe, îndeosebi în cele ale oleaginoaselor și leguminoaselor. De cele mai multe ori fosfatidele formează asociații, de natură încă neprecizată, cu proteide, glucide și alte substanțe. Sînt indicații că există un paralelism între conținutul organelor vegetale în fosfatide și conținutul în proteide.

Se cunoaște conținutul mai exact în fosfatide al semințelor. Cantitatea fosfatidelor (calculată ca lecitine) în semințele decorticate variază între 0,3 și 2,5 %, după cum se poate vedea din tabela 51.

Tabela 51

Conținutul în fosfatide (calculat în lecitine) al unor semințe decorticate

Semințe de	Fosfatide %	Semințe de	Fosfatide %
<i>Aesculus hippocastanum</i>	0,67	<i>Lupinus luteus</i>	2,14
<i>Castanea vesca</i>	0,67	<i>Phaseolus multiflorus</i>	0,90
<i>Cucurbita pepo</i>	0,55	<i>Phaseolus vulgaris</i>	1,27
<i>Fagus silvatica</i>	0,29	<i>Pinus cembra</i>	0,99
<i>Helianthus annuus</i>	0,44	<i>Pinus maritima</i>	0,86
<i>Lupinus-angustifolius</i>	2,19	<i>Ricinus communis</i>	0,29

Din semințele de cereale au fost izolate fosfatide purificate în cantitate de 0,12—0,16 %. În tabela 52 se găsesc date asupra conținutului în fosfatide al unor semințe de cereale, precum și raportul N : P din fosfatide.

Tabela 52

Conținutul în fosfatide al unor semințe de cereale

Semințe de	Fosfatide %	N : P
Griș	0,12	1 : 1,03
Orz	0,16	1 : 1,02
Qvâz	0,14	1 : 1,01

Fosforul din fosfatide reprezintă numai 1—6 % din totalitatea fosforului din semințele plantelor.

Semințele coapte sînt mai bogate în fosfatide decît cele necoapte. În plantele etiolate conținutul în fosfatide este mult scăzut.

În boabele de soia a fost găsit următorul conținut în lipide complexe din totalul lipidelor (H. Wagner, 1959) :

Lecitine și cefaline	37 %	Serinfosfatide	1 %
Gliceroinozitofosfatide	15 %	Lizocefaline	1 %
Fosfatide cu glucide	7 %	Lizoinozitofosfatide	1 %

În cloroplastele de *Spinacia oleracea* a fost găsit următorul conținut procentual în fosfatide (J. A. Miller, 1962) :

Fosfatida	% din totalul fosfatidelor
Acizi fosfatidici	45
Colaminfosfatide	5
Colinfosfatide	37
Inozitofosfatide	10

În algele *Chlorella*, *Nitzschia* și *Scenedesmus* s-a constatat un conținut de 0,9%, 0,5% respectiv 0,7% fosfatide din totalitatea lipidelor prezente (27,6%, 18,0% respectiv 10,7%) (H. Kather, 1949).

În drojdiile *Saccharomyces cerevisiae* s-au găsit 4,5—4,9% fosfatide în substanța uscată, respectiv 61,9—60,4% din totalitatea lipidelor (R. Rewald, 1930). În *Torulopsis utilis* de origine diferită s-au găsit 2,97—3,60% fosfatide în substanța uscată sau 52,2—46,0% din totalitatea lipidelor, cu raportul lecitine/cefaline 72:28 — 73:27 (W. Die-mair și W. Poetsch, 1949).

În unele drojdii par să existe α - și β -fosfatide în amestec, astfel de exemplu au fost găsite în *Torulopsis utilis* 79,5% α - și 20,5% β -fosfatide (K. Dirr și A. Ruppert, 1948).

ROL FIZIOLOGIC

Datorită faptului că fosfatidele conțin unele elemente structurale hidrofile și altele lipofile, soluțiile lor apoase de natură coloidală, joacă un rol important în reglementarea permeabilității celulare. Fosfatidele pot adsorbi glucide și protide, care pot fi după nevoie eliberate din nou prin desorbție. În felul acesta fosfatidele pot funcționa și ca transportori de substanțe în organismele vegetale. Se pare că fosfolipidele joacă alături de acizii ribonucleici un rol în biosinteza proteidelor (G. N. Godson și G. D. Hunter, 1961). Din constatarea că fosfatide solubile sînt cedate de către plante solului, se poate deduce că ele intervin și în schimbul de substanțe dintre sol și plantă.

Rolul fiziologic al glicosulfolipidelor nu este încă precizat.

PRINCIPII DE IZOLARE ȘI DETERMINARE

Izolarea fosfatidelor în stare pură întîmpină dificultăți, din cauza cantității mici în care apar în majoritatea organelor vegetale și a asocierii lor destul de intime cu proteide, glucide și alte substanțe, de care se separă greu.

Pentru extragerea fosfatidelor materialul vegetal se usucă prin tratare cu acetonă sau cu amestec acetonă-eter. Fosfatidele se extrag apoi cu solvenți potriviți, ca amestec de alcool-eter, eter, cloroform, sulfură de carbon, benzen etc., care au fost în prealabil uscați și acolo unde este cazul eliberați de peroxizi. La extragere trebuie evitate temperaturi mai ridicate și contactul cu oxigenul atmosferic.

Extractele brute se purifică de obicei prin precipitarea repetată a fosfatidelor cu acetonă. Diferitele fosfatide se separă între ele prin răcire în etape pînă la — 35°C. Este bine ca toate operațiile să se execute în atmosferă de CO₂.

Pentru purificare fosfatidele se precipită cu clorură de cadmiu, combinația cadmică se recrystalizează și se eliberează fosfatidele din combina-

ție prin tratarea soluției cloroformice cu amoniac alcoolic. Se cunosc și alte metode de purificare.

Pentru separarea fosfatidelor se folosește cromatografia pe coloană, pe hîrtie și în strat subțire (M. H. Thornton și H. R. Kraybill, 1942; H. Jatzkewitz și colab., 1960/61; H. Wagner și colab., 1961; R. Kuhn și colab., 1961, ș. a.).

Din cereale degresate lecitinele se pot extrage cu alcool etilic sau metilic 90—95% și precipita prin acidulare slabă.

Conținutul în fosfatide se stabilește prin cîntărirea materialului purificat sau prin determinarea fosforului din materialul solvit în eter uscat. Cea din urmă metodă dă în general valori mai exacte.

Pentru aprecierea unei lecitine se dozează acidul fosforic, azotul și colina.

UTILIZARI PRACTICE

Dintre fosfatidele vegetale găsesc aplicare în industria alimentară și farmaceutică îndeosebi lecitinele brute izolate din soia și din cereale. Lecitinele brute sînt impurificate cu alte fosfatide, cît și cu cantități mici de glucide, proteide și alte substanțe. Preparatele tehnice de lecitine din soia conțin 1,7—1,9% N și 2,5 — 3,0% P.

Capitolul IV

A C I Z I ORGANICI

În organismele vegetale se găsesc numeroși acizi organici de tipuri diferite, mulți dintre ei jucând un rol fiziologic important. Acizi organici se găsesc în plante în stare liberă sau sub formă de săruri și foarte frecvent sub formă de derivați, în primul rând ca esteri, amide, lactone etc.

Foarte mulți acizi organici propriu-ziși sau care conțin și alte grupări funcționale, constituie unități structurale ale unor substanțe mai complexe sau ale unor substanțe macromoleculare. Astfel numeroși acizi organici, în primul rând monocarboxilați, saturați și nesaturați, intră în constituția lipidelor, iar aminoacizii constituie unități structurale ale proteidelor. Alți acizi organici, îndeosebi aromatici, sînt componente ale uleiurilor eterice și rășinilor. În sfîrșit, numeroși acizi organici sînt genetic strîns legați de diferite alte grupe de substanțe din plante constituind derivați ai acestor substanțe, cum este de exemplu cazul hidroxi-acizilor care se formează prin oxidarea monoglucidelor, a acizilor din seria terpenilor etc.

S-a constatat la frunzele de leguminoase formarea de polihidroxi-acizi în urma unor procese enzimactice de oxidare a glucidelor (S. V. Soldatenkov și T. A. Mazurova, 1956).

Toți acizii organici ce sînt într-un fel sau altul structural sau genetic legați de anumite grupe de substanțe din plante sînt tratați la capitolele respective. În consecință, sînt descriși în acest capitol numai acei acizi organici care apar în plante în primul rînd liberi și sub formă de săruri și care nu se încadrează în alte grupe de substanțe. Intră în această categorie unii acizi bibazici și tribazici, alifatici, hidroxi-acizi, aldoacizi, cetoacizi și unii acizi aromatici, precum și derivați ai lor. Unii din acești acizi sînt substanțe de importanță fiziologică foarte mare.

Întrucît studiul proprietăților fizice și chimice ale acizilor organici aparține chimiei organice, vor fi amintite în cele ce urmează numai proprietăți mai importante din punct de vedere biochimic.

ACIZI DICARBOXILICI SATURAȚI

În plante se găsesc numeroși acizi dicarboxilici saturați sub formă de săruri cu metale alcaline sau alcalino-pământoase și mai rar liberi. Unii acizi dicarboxilici saturați care se găsesc sub formă de esteri, în primul rând în ceruri vegetale sînt menționați acolo (v. p. 394).

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE. Acizii din această grupă sînt substanțe bine cristalizate. Cei inferiori cu număr impar de atomi de carbon, cum sînt acizii malonic și glutaric, sînt ușor solubili în apă, ceilalți puțin solubili.

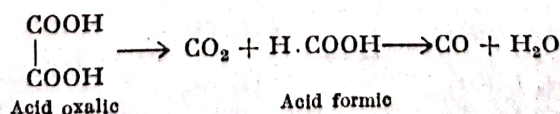
Acizii dicarboxilici saturați sînt acizi mai tari decît acizii monocarboxilici saturați. Cu cît grupările carboxilice sînt mai apropiate una de alta, cu atît acidul bibazic este mai tare.

Acizii dicarboxilici formează două categorii de săruri, acide și neutre. Grupările carboxilice formează aceiași derivați funcționali ca și acizii monobazici. Comportări mai specifice manifestă la încălzire și deshidratare acizii dicarboxilici saturați, după cum se va arăta la descrierea lor.

Acidul oxalic, cel mai simplu acid dicarboxilic, este cunoscut încă din sec. XVII, ca existînd în măcriș. Sub formă de săruri, oxalați de K, Ca și Mg, acizi sau neutri, acidul oxalic este foarte răspîdit în regnul vegetal (H. Wehmer și colab., 1932). În cantitate mare (10—16% din substanța uscată) se găsește ca oxalat acid de potasiu în frunzele mai bătrîne de *Rumex acetosa* (măcriș ordinar), *Oxalis acetosella* (măcrișul iepurelui) și *Rheum officinalis*. Bogate în oxalați mai sînt frunzele de *Halogeton glomeratus* (19% din substanța uscată) (M. R. Miller, 1943), frunzele bătrîne de spanac (16—17% din materia uscată) (W. Grütz, 1954) etc. În frunzele de *Atropa belladonna* și în rizomii de *Rheum officinalis* se găsește oxalat de Ca, monohidratat, monoclin, iar în frunzele de *Commelina* oxalat de calciu dihidratat, tetragonal (H. Philipsborn, 1952). Oxalat de Mg apare în unele *Gramineae*. Bogate în oxalați de Ca sînt de asemenea lichenii, algele și ciupercile (pînă la 60% din substanța uscată). În general organele subterane ale plantelor sînt mai sărace în oxalați decît cele aeriene.

Cristalele hidratate de acid oxalic (v. tabela 55) sînt ușor solubile în apă și alcool, greu solubile în eter. Sărurile cu metalele alcaline, acide și neutre, sînt solubile în apă. Oxalatul de Ca este greu solubil în apă și acid acetic diluat. Oxalații solubili formează cu săruri de fier combinații complexe ușor solubile. Ferooxalatul de potasiu, $K_2 [Fe (C_2O_4)_2]$ este un reducător puternic.

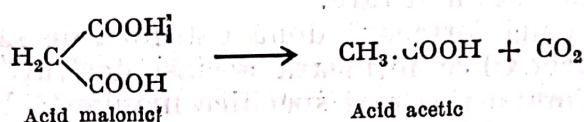
La încălzire bruscă peste 200°C acidul oxalic se descompune în CO_2 și acid formic și acesta mai departe în CO și H_2O



În mediu acid permanganatul de potasiu oxidează acidul oxalic cantitativ în CO_2 și H_2O .

Acidul malonic, omologul superior al acidului oxalic, apare numai în cantitate mică în plante, liber și sub formă de săruri. A fost găsit mai întâi ca sare de Ca în sfecla furajeră (E. O. v. Lippmann, 1881). Mai târziu acidul malonic a fost găsit în cantitate de 0,005–0,2% în frunzele cerealelor (E. K. Nelson și colab., 1931) și ale multor altor plante (L. E. Bentley, 1952; A. B. Svendsen, 1956). Cantități mici de acid malonic se găsesc în cotiledoanele și embrionii boabelor de fasole negerminate. În decursul germinăției, se constată o sporire a conținutului în acid malonic (R. Dupéron, 1960).

Acidul malonic este ușor solubil în apă, alcool și eter. Încălzit peste punctul de topire, acidul malonic se transformă prin decarboxilare în acid acetic și CO_2 .



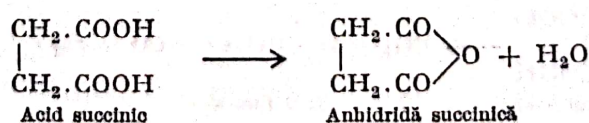
Acidul succinic, omologul superior al acidului malonic, a fost obținut încă în sec. XVI din chihlimbar (succinum). În plante acidul succinic este foarte răspândit, liber și sub formă de săruri, îndeosebi ca sare de Ca (H. Wehmer și colab., 1932; K. V. Thimann și W. D. Bonner, 1950). În tabela 53 este dat conținutul unor frunze în acid succinic (G. G. Latties, 1940; G. W. Pucher și H. B. Vickery, 1941).

Tabela 53
Acid succinic, mg la 1 g substanță uscată

Frunze de	mg	Frunze de	mg
Tutun	5,5	spanac	1–1,5]
<i>Bryophyllum</i>	2	rabarbură	0,3
<i>calycinum</i>		orz	0,2
Porumb	2		

Asupra conținutului în acizii oxalic și succinic al bumbacului, vezi tabela 54. Acidul succinic se găsește și în fructe, în cantitate mai mare în cele necoapte, în licheni, alge și ciuperci. El apare de asemenea ca produs secundar în fermentația alcoolică.

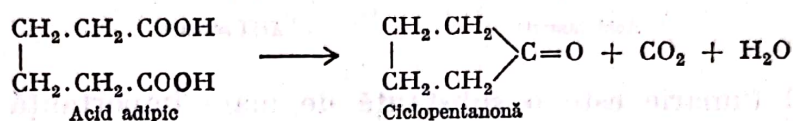
Acidul succinic este puțin solubil în apă rece și solubil în apă caldă. La încălzire peste punctul de topire acidul succinic se transformă prin pierderea unei molecule de apă în anhidridă succinică



Lumina solară și radiațiile ultraviolete, în prezență de catalizatori, transformă acidul succinic prin decarboxilare în acid propionic și CO_2 . Față de KMnO_4 și alți oxidanți acidul succinic este mult mai rezistent decât acidul oxalic.

Dintre omologii superiori ai acidului succinic au fost găsiți, în cantitate mică și numai în unele plante, acizii : glutaric, adipic, suberic, ace-laic și sebacic (v. tabela 55), iar o serie de acizi bibazici saturați superiori apar în ceruri (v. p. 394).

Acidul adipic se deosebește de omologii inferiori prin comportarea sa la încălzire (cu anhidridă acetică), când trece în urma eliminării de CO_2 și H_2O în cetona ciclică ciclopentanonă



Acidul roccelic, ce se găsește în licheni (v. p. 438) este, după cum a fost dovedit recent, acid (+)-2L-metil-3L-dodecil-succinic (B. Akermarck, 1962).

Dintre toți acizii bibazici saturați, cel mai important din punct de vedere fiziologic este acidul succinic.

ACIZI DICARBOXILICI NESATURAȚI

În plante apare frecvent numai acidul fumaric, alți acizi dicarboxilici nesaturați fiind găsiți numai în cazuri rare.

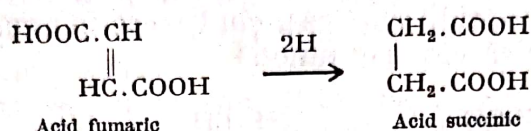
PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE. Acizii dicarboxilici nesaturați găsiți în plante sînt substanțe cristaline, în general greu solubile în apă. Ei pot exista sub formele izomere cis-trans. În natură apare de obicei numai una din aceste forme.

Acizii dicarboxilici nesaturați dau reacțiile caracteristice grupării carboxilice și dublei legături etilenice.

Acidul fumaric („trans”-butenic), izolat mai întîi din ciuperci (H. Braconnot, 1810) și din *Cetraria islandica* (Pfaff, 1826) și numit acid boletic, a fost găsit apoi în *Fumaria officinalis* (Winkler, 1833) primind numele de acid fumaric. Mai tîrziu a fost dovedită prezența în cantitate mică a acidului fumaric în numeroase alte plante superioare (H. Wehmer și colab., 1932), între altele și în unele fructe, ca de exemplu cele de *Nandrina domestica* (T. Ota și T. Miyazaki, 1957). În unele frunze au fost găsite cantități mai mari de acid fumaric, de exemplu 1,5 mg și 11,5 mg în 1 g frunze proaspete de *Myrrhis odorata*, respectiv de *Glaucium flavum* (P. M. Nossal, 1952). S-a constatat că acidul fumaric este secretat de nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor (A. I. Virtanen și T. Laine, 1939). Caracteristică este existența acidului fumaric în licheni, ciuperci și mucegaiuri, unde se găsește în mod constant, adeseori sub formă de sare de po-

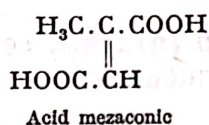
tasiu. În cantitate relativ mare apare acidul fumaric în mediile de cultură ale mucegaiurilor, îndeosebi la specia *Rhizopus*; în prezență de alcool etilic, până la 90 % din D-glucosa adăugată mediului de cultură este transformată de mucegai în acid fumaric (J. W. Foster, 1949; H. Meder, 1952).

Acidul fumaric este ușor solubil în apă. El este un acid mult mai slab decât izomerul „cis”, acidul maleic, care nu a fost identificat în natură. Supus hidrogenării acidul fumaric trece, ca și acidul maleic, în acid succinic



Acidul fumaric este o substanță de mare importanță fiziologică.

Acidul mezaconic, preparat pentru prima dată din acid citric (J. Gottlieb, 1851), a fost găsit în frunzele de varză creată (H. W. Buston și



S. B. Schryver, 1928) și izolat din preparate brute de curara de calebasse, (alcaloizi, vol. II).

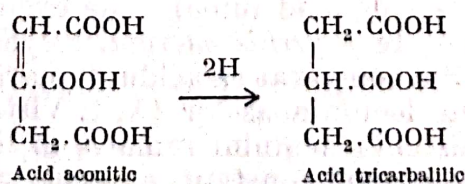
Alți acizi dicarboxilici nesaturați rar întâlniți sînt dați în tabela 55.

ACIZI TRICARBOXILICI

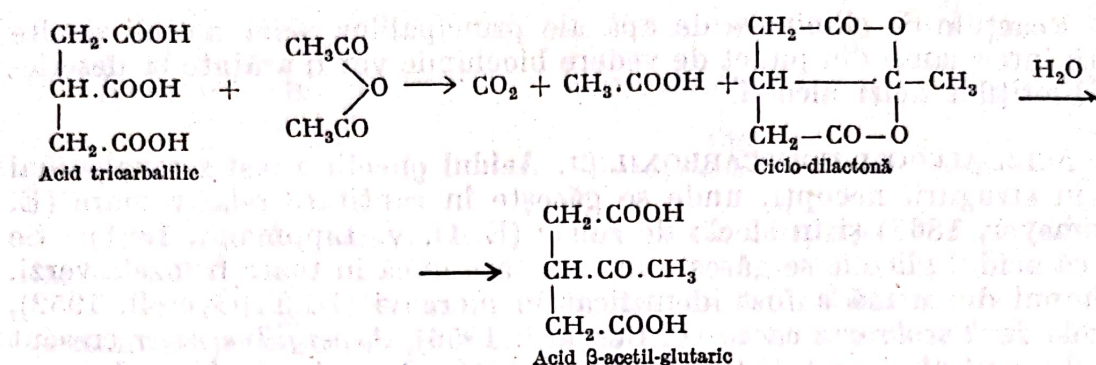
În regnul vegetal au fost găsiți doi acizi tricarboxilici genetice înrudiți, acidul aconitic și acidul tricarballic.

Acidul aconitic (equisetic, citridinic) izolat mai întâi din *Aconitum napellus* (Peschier, 1820) și din *Equisetum fluviatile* (H. Braconnot, 1836), a fost găsit apoi în numeroase plante, liber și sub formă de sare de Ca și Mg, în cantitate mai mare în *Ranunculaceae*, *Chenopodiaceae*, *Gramineae* și *Equisetaceae* (J. A. Goodson, 1920; E. K. Nelson și H. H. Mottern, 1931; R. E. Miller și S. M. Cantor, 1951).

Acidul aconitic trece prin hidrogenare în acid tricarballic



Acidul tricarbalilic reacționează la cald cu anhidrida acetică dând prin eliminare de CO_2 și anhidrificare o ciclo-dilactonă, care se combină cu apa pentru a da acid β -acetil-glutaric



Cu toate că au existat păreri că acidul aconitic s-ar găsi în plante sub formă trans (R. Malachowski și M. Maslowski, 1928), se pare că starea nativă este forma cis, care se transformă însă ușor, chiar la separarea prin metoda cromatografiei pe hîrtie, în forma trans, mai stabilă (S. L. Ranson, 1955).

Mai recent s-a afirmat că acidul trans-aconitic a fost găsit în mușchii *Mnium affine* (S. Tachibana și B. J. Meeuse, 1960).

Asupra existenței în plante a acizilor tricarbalilic și rangiformic, vezi tabela 55.

ACIZI ALCOOLI (HIDROXI-ACIZI)

În plante se găsesc numeroși acizi alcooli.

Acizi alcooli mono-, di- sau tricarboxilici apar frecvent în organismele vegetale în primul rînd în stare liberă, dar și sub formă de săruri. Unii acizi alcooli sînt substanțe de mare importanță fiziologică.

Acizii alcooli polihidroxilați, mono- și dicarboxilici care derivă de la monoglucide, sînt descriși la capitolul glucide.

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE. Acizii alcooli naturali sînt, în majoritatea lor, substanțe cristalizate, ușor solubile în apă. Ei sînt acizi ceva mai puternici decît acizii corespunzători nehidroxilați.

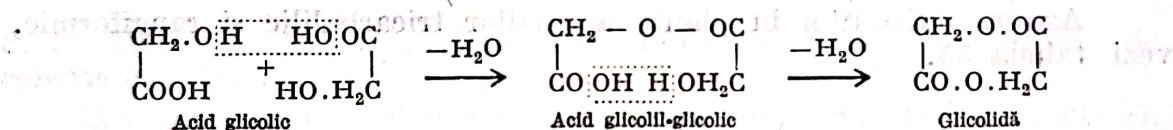
Acizii alcooli dau în general reacțiile caracteristice grupărilor funcționale $-\text{COOH}$ și $-\text{OH}$, dar prezintă în urma influenței reciproce dintre cele două grupări funcționale și unele comportări speciale, dintre care cea mai importantă este reacția de eliminare de apă intra- sau intermoleculară. Eliminarea de apă decurge diferit în funcție de poziția reciprocă ocupată de cele două grupări funcționale diferite în moleculă. Astfel α -hidroxi-acizii formează, prin eliminare de două molecule de apă între două molecule de hidroxi-acid, esteri ciclici numiți lactide, β -hidroxi-acizii se transformă prin pierderea unei molecule de apă intramolecular în acizi nesatu-

rați, iar γ - și δ -hidroxi-acizii formează prin eliminarea intramoleculară a unei molecule de apă esteri interni, numiți lactone. Unele lactone se găsesc printre componenții uleiurilor eterice și ai rășinilor și sînt tratate acolo.

Reacțiile de eliminare de apă ale principalilor acizi alcoolici și alte reacții interesante din punct de vedere biochimic vor fi arătate la descrierea diferiților acizi alcoolici.

ACIZI ALCOOLICI MONOCARBOXILICI. Acidul glicolic a fost semnalat mai întîi în strugurii necopți, unde se găsește în cantitate relativ mare (E. Erlenmeyer, 1866) și în sfecla de zahăr (E. O. v. Lippmann, 1891). Se pare că acidul glicolic se găsește în cantitate mică în toate frunzele verzi. În timpul din urmă a fost identificat în morcovi (B. T. Overell, 1952), frunzele de *Theobroma cacao* (P. Bernard, 1956), *Aspergillus niger* crescut în medii conținînd acetatți (G. Halliwell, 1952). Introdus în frunzele verzi acidul glicolic este repede transformat în acid oxalic și acid malic (V. Zbinovsky și B. H. Burris, 1952; K. Mothes și L. Engelbrecht, 1952/53).

Prin încălzire sub presiune redusă la peste 130°C acidul glicolic se transformă mai întîi prin esterificare între două molecule, în acid glicolil-glicolic și apoi în lactidă (glicolida)



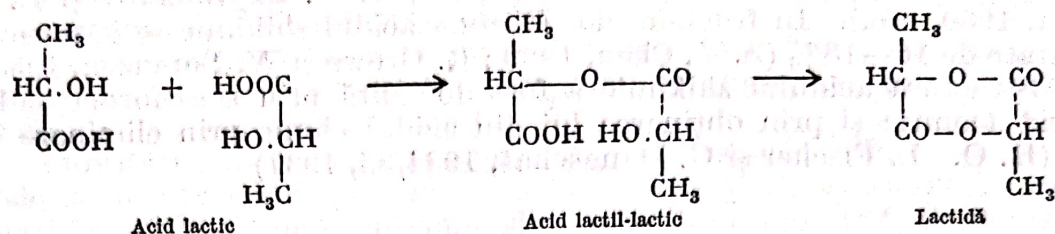
Acidul glicolic formează săruri de Ca și Cu greu solubile.

Acidul α -lactic (α -hidroxi-propionic) există datorită atomului de carbon asimetric sub formele (+), (−) și ($\pm$). Acidul (+)-lactic aparține seriei L și cel (−)-lactic seriei D (v. p. 18). În plante se găsește acidul ($\pm$)-lactic, numit acid lactic de fermentație, descoperit de K. W. Scheele (1789) în laptele acru. Majoritatea organelor vegetale conțin pînă la 31 mg acid lactic la 1 g material vegetal uscat (A. Schneider, 1941). În embrionii de porumb, după 48 de ore de la încolțire, 50 % din aciditatea totală se datorește acidului lactic (A. Schneider, 1939). În tuberculele de cartofi păstrate în condiții anaerobe s-a găsit 0,25 %, iar în condiții aerobe 0,01 % acid lactic, calculat la material proaspăt (J. Barker și A. F. Saifi, 1952/53). În sucul proaspăt de mere au fost găsite 136–400 mg acid lactic la litru (A. Mehlitz și B. Matzik, 1955).

Numeroase bacterii sînt capabile să transforme în procese fermentative anumite glucide în acid ($\pm$)-lactic. *Bacillus acidi laevolactici* cultivat în mediu conținînd acid ($\pm$)-lactic, degradează numai forma (+), ceea ce permite obținerea pe această cale a acidului D(−)-lactic (F. Schardinger, 1890). Acidul L(+)-lactic se găsește în carne și mușchi.

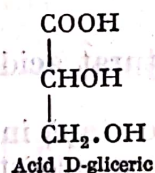
Sărurile acidului lactic cu metalele alcaline, cît și cele de Ba și Pb sînt solubile în apă. Mai greu solubile sînt sărurile de Ca și Zn.

Prin evaporarea unei soluții de acid lactic se obține un monoester, acidul lactil-lactic solid, care se transformă la 160°C în lactidă



Preparatele comerciale de acid lactic conțin de obicei 75% acid lactic și 25% apă.

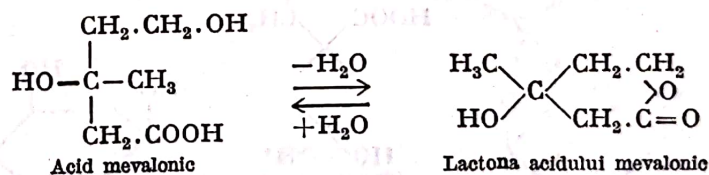
Acidul D-glicerice, care sub formă de ester fosforic are un rol important în procesul de fotosinteză, a fost obținut pentru prima dată de



N. Socolov (1858) prin oxidarea glicerolului. În stare liberă acidul D-glicerice a fost găsit în cantitate de 0,05–0,5% în plantele proaspete de *Cardamine pratensis*, crescute la întuneric (F. A. Isherwood și colab., 1954), în cantitate de 0,5–1,5% în frunze uscate de tutun (J. K. Palmer, 1956) și în *Vicia faba* (R. I. Morrison și P. C. Decock, 1959).

Acidul D-glicerice apare și sub formă de glicozid (v. vol. II).

Acidul mevalonic este acidul β,δ-dihidroxi-β-metil-valerianic, care se transformă ușor prin anhidrifiere în lactonă



Acidul mevalonic a fost izolat sub formă lactonică din drojdie și a fost găsit și în plante superioare ca de exemplu în morcovi (K. Folkers și colab., 1956/57; V. Modi și D. K. Patwa, 1961), în cantitate de 2–4 μ moli la 100 g material proaspăt.

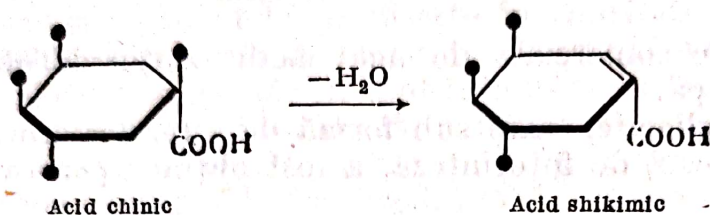
În biosinteza steroidelor acidul mevalonic constituie o etapă intermediară (P. A. Tavormina și M. H. Gibbs, 1956; H. Rilling și colab., 1958). Pentru unele microorganisme ca de exemplu pentru *Lactobacillus acidophilus* acidul mevalonic constituie un factor de creștere.

Mult răspândiți în diferite organe vegetale sînt unii hidroxi-acizi ciclici, cum sînt în primul rînd acizii shikimic, chinic și clorogenic.

Acidul shikimic (shikiminic), izolat mai întîi din fructele de *Illicium religiosum* și *anisatum* (J. F. Eykman, 1885, 1887), a fost găsit

în frunzele și fructele multor altor plante (G. N. Cartavas și G. S. Kirby, 1948; M. Hasegawa și colab., 1954; S. Hattori și colab., 1955; D. E. Hathaway, 1956; A. C. Hulme, 1956; M. N. Zaprometov și E. I. Silina, 1960 etc.). În fructele de *Illicium* acidul shikimic se găsește în cantitate de 16–18% (S. Y. Chen, 1929; R. Grewe și W. Lorenzen, 1953).

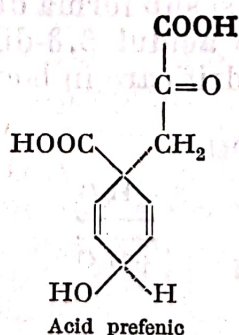
Structura acidului shikimic a fost dovedită prin transformarea lui în acid aconitic și prin obținerea lui din acidul chinic prin eliminare de apă (H. O. L. Fischer și G. Dangschat, 1934/35, 1937)



Datorită caracterului nesaturat acidul shikimic decolorează soluția de $KMnO_4$ și de Br_2 .

Acidul shikimic constituie o etapă intermediară în biosinteza aminoacizilor aromatici. În legătură cu aceasta este interesantă constatarea că acidul shikimic este transformat în acid antranilic și alți compuși aromatici sub acțiunea unor extracte aceluare de diferite tulpini de *Aerobacter aerogenes* și de *Escherichia coli* (P. N. Morgan și colab., 1962).

Ca produs intermediar în reacția de transformare biochimică a acidului shikimic în aminoacizi aromatici a fost identificat cetoacidul nu-



mit acid prefenic (B. D. Davis, 1955; R. L. Metzenberg și H. K. Mitchell, 1956).

Acidul shikimic constituie probabil și un produs intermediar în biosinteza ligninelor (St. A. Brown și A. C. Neish, 1955; G. Eberhardt și W. J. Schubert, 1955) și a cumarinei (F. Weygand și H. Wendt, 1959).

Din epicotilele de mază etiolată a fost izolată enzima acid dehidroshikimic-reductază, care transformă în prezență de trifosfopiridinucleotidă acidul 5-dehidroshikimic (v. p. 450) reversibil în acid shikimic (D. Balinsky și D. D. Davies, 1961). Acidul D(–)-shikimic a fost obținut prin sinteză (R. M. Crindle și colab., 1960; E. E. Smismann și colab., 1962).

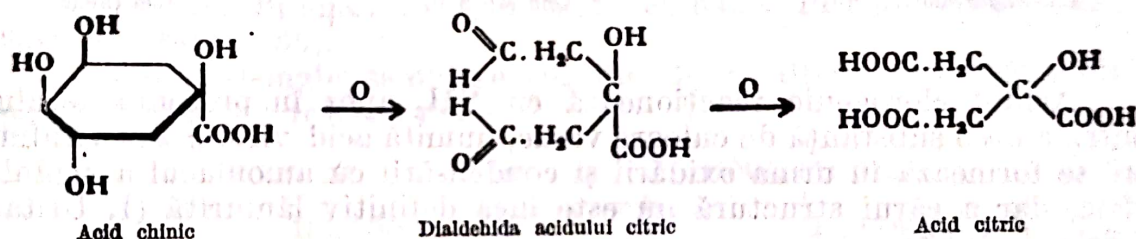
Acidul chinic, izolat mai întâi din scoarța arborelui de China, *Cinchona* (F. Ch. Hofmann, 1790), se găsește în cantitate mai mare în boabele de cafea, frunzele de ceai și în fructele și frunzele multor plante (C. Zwenger, 1860; A. Kiesel, 1930 etc.).

În plantulele de ceai originar din Georgia a fost găsit 2,5% acid chinic liber și esterificat și 0,0035% acid shikimic, calculat la materia uscată (M. V. Zaprometov, 1961).

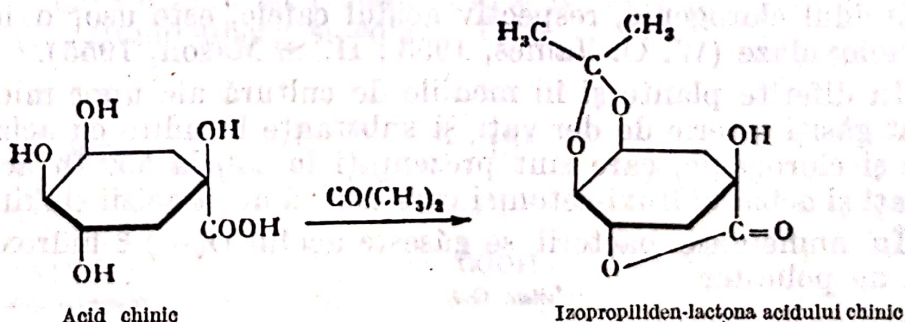
Cantități relativ mari de acid chinic au fost găsite în coaja de portocale și în alte specii de *Citrus* (S. V. Ting și E. J. Deszyck, 1959). Bogați în acizii chinic și shikimic sînt mugurii de pin (Ss. M. Manskaia și L. A. Codina, 1958).

În *Caesalpinia spinosa* au fost găsiți acizii chinic, shikimic și tetragaloilchinic, acesta din urmă ca un component al taninurilor din această plantă (D. F. Horler și H. E. Nursten, 1961).

Constituția și configurația acidului chinic au fost stabilite de H. O. L. Fischer și G. Dangschat (1932, 1934) între altele și prin degradarea oxidativă, de exemplu cu acid periodic, cu formare de dialdehidă a acidului citric, care trece prin oxidare în acid citric



Prin condensare cu acetonă în prezență de HCl, ZnCl₂ sau CuSO₄ acidul chinic este transformat în izopropilidenderivatul lactonei (H. O. L. Fischer, 1921)



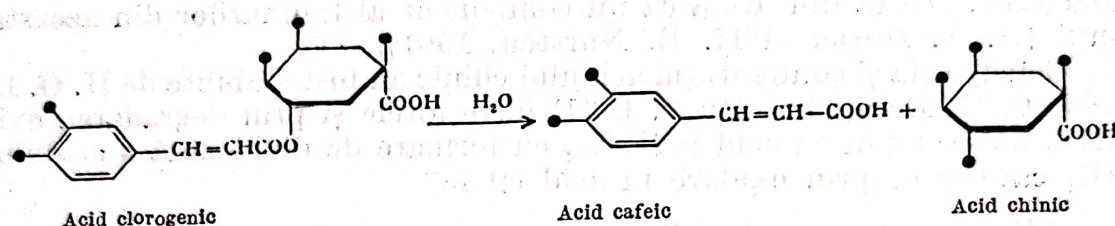
Acidul chinic formează o sare de Ca greu solubilă, care poate servi la izolarea și caracterizarea acidului.

Acidul clorogenic (acidul heliantic), izolat mai întâi din boabele de cafea (*Coffea arabica*) (F. Rochleder, 1846), unde se găsește în cantitate de 4–7,5% (K. Gorter, 1907, 1911; K. Freudenberg, 1920; K. H. Slotta și K. Neisser, 1939; R. G. Moores și colab., 1948), este foarte răspândit în regnul vegetal. A fost găsit în frunzele multor *Solanaceae* și *Compositae* (J. Polites, 1948); *Umbelliferae* (A. B. Svendsen, 1951), frunzele de *Eucommia* și semințele de floarea-soarelui, pînă la 1,75% (A. R. Guseva

și M. G. Borkhina, 1955), *Polygonaceae* și *Betulaceae* (L. Hörhammer și A. Scherm, 1955), diferite soiuri de *Coreopsis* (T. A. Geissman și colab., 1956), numeroase fructe și legume (K. Herrmann, 1956), frunzele de ceai (E. A. H. Roberts, 1956) și de *Ilex paraguariensis* (P. Badin și colab., 1962). etc.

În boabele de cafea verzi a fost găsită o combinație între clorogenatul de K și cafeină (K. Gorter, 1907/08).

Acidul clorogenic are structura unui ester format din acid cafeic (v. vol. II) și acid chinic (vezi mai sus), după cum rezultă din hidroliza alcalină a acidului clorogenic (H. O. L. Fischer și G. Dangschat, 1932)



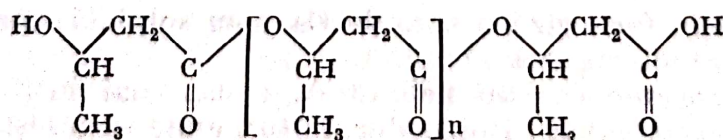
Acidul clorogenic reacționează cu NH₃ apos în prezența aerului, pentru a da o substanță de culoare verde, numită acid viridic sau viridinic care se formează în urma oxidării și condensării cu amoniacul a acidului cafeic, dar a cărei structură nu este încă definitiv lămurită (I. Uritani și colab., 1953).

Încălzit cu acid clorhidric acidul clorogenic dă o colorație roșie violetă, iar cu clorura ferică dă o colorație verde (K. Gorter, 1907 ; K. Freudenberg, 1920).

Acidul clorogenic, respectiv acidul cafeic, este ușor oxidat de către polifenoloxidaze (W. O. James, 1953 ; H. S. Mason, 1955).

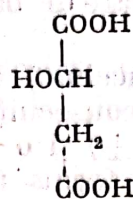
În diferite plante și în mediile de cultură ale unor microorganisme au fost găsiți o serie de derivați și substanțe înrudite cu acizii shikimic, chinic și clorogenic, care sînt prezentați în tabela 55. În această tabelă sînt dați și acizii hidroxi-cetonic care derivă de la acizii shikimic și chinic.

În numeroase bacterii se găsește acidul D(—)-β-hidroxibutiric sub formă de polimer



Polimerul joacă rolul de substanță de rezervă (M. Lemoigne și colab., 1923—1927, 1940—1949 ; D. H. Williamson și J. F. Wilkinson, 1958 ; A. C. Hayward, 1959 ; H. G. Schlegel și colab., 1961/62).

ACIZI ALCOOLI DICARBOXILICI. Acidul L(-)-malic, descoperit în fructe necoapte de K. W. Scheele (1785), se găsește liber în toate fructele și



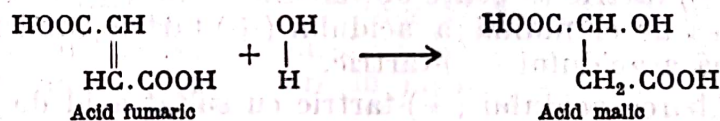
Acid L(-)-malic

multe alte organe vegetale (H. Wehmer și colab., 1932; K. V. Thimann și W. D. Bonner, 1950). Sub formă de sare de Ca se găsește acidul (-)-malic în trestia de zahăr, în frunzele de tutun etc., iar ca sare acidă de K în frunzele și tulpinile de *Rheum officinale*. În cantitate mică apare acidul (-)-malic și în mierea de albine (E. K. Nelson și H. H. Mottern, 1931).

Acidul (-)-malic este produs de *Aspergillus niger* crescut în medii de cultură care conțin glucide, acid succinic sau acid fumaric.

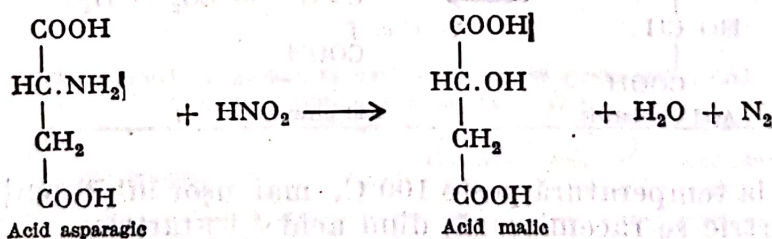
Acidul (+)-malic, care se poate obține prin reducerea acidului (+)-tartric (W. Bremer, 1875), a fost semnalat într-un singur caz în plante (v. tabela 55).

Acidul (±)-malic se obține sintetic între altele prin încălzirea cu apă a acidului fumaric sau maleic

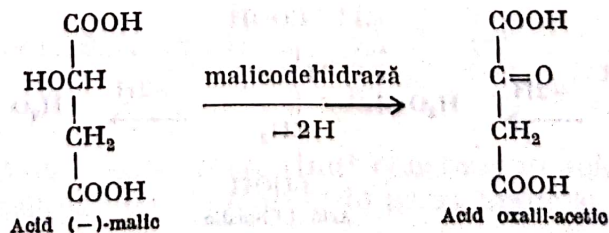


Această reacție are loc și *in vivo* sub acțiunea unei enzime, fumaraza (F. Battelli și L. Stern, 1920).

Se mai poate obține acid malic din acid asparagic prin tratare cu acid azotos (K. Freudenberg și colab., 1924–1930)



În prezența enzimei malicodehidrază, acidul (-)-malic trece prin dehidrogenare în acid oxalil-acetic (T. Thunberg, 1920)



Aceste transformări demonstrează importanța fiziologică a acidului malic.

Acidul (–)-malic formează sare de bariu ușor solubilă în apă și sare de Ag și de Pb greu solubile.

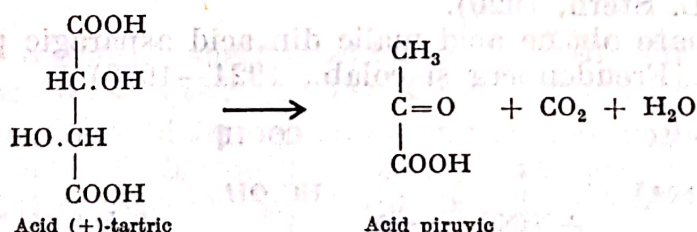
Acidul tartric (dihidroxi-succinic) conține în moleculă doi atomi de carbon asimetrici și există în consecință sub patru forme, două optice active, (+) și (–), un racemat, (±) și o formă optic inactivă prin compensație intramoleculară, numită forma mezo (acid mezo-tartric).

În regnul vegetal se găsește foarte răspândit acidul (+)-tartric și numai în cazuri rare acidul (–) și (±)-tartric.

Acidul (+)-tartric, cunoscut sub formă de tartrat acid de potasiu încă din antichitate, preparat pentru prima dată din această sare de către K. W. Scheele (1769) și izolat mai întâi din fructele de *Tamarindus indica* (L. N. Vauquelin, 1790), se găsește liber și sub formă de săruri, tartrați, de K și Ca, foarte răspândit în numeroase plante, îndeosebi în fructe (H. Franzen și F. Helwert, 1923 ; H. Wehmer și colab., 1933 ; K. V. Thimann și W. D. Bonner, 1950). În cantitate mare apare acidul (+)-tartric liber și ca tartrat acid de K în strugurii copti. Fiind greu solubil în alcool diluat, tartratul acid de K, $\text{HOOC} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{COOK}$, cristalizează în decursul procesului de fermentație a mustului de struguri și este cunoscut sub numele de cremor tartri, tartru sau piatră de vin.

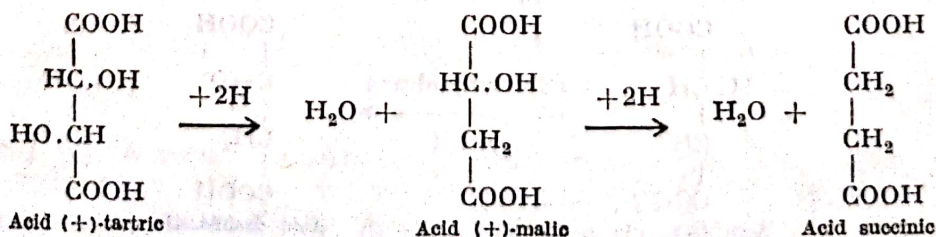
Acidul (+)-tartric se poate obține din acidul (±)-tartric cu ajutorul chinidinei, sarea de chinidină a acidului (+)-tartric fiind mai greu solubilă decât aceea a acidului (–)-tartric.

Prin încălzirea acidului (+)-tartric cu sulfat acid de potasiu se obține acid piruvic (J. Berzelius, 1835)



Încălzit la temperatură peste 100°C, mai ușor în prezență de NaOH, acidul (+)-tartric se racemizează, dând acid (±)-tartric.

Reducătorii puternici reduc acidul (+)-tartric la acid (+)-malic și mai departe la acid succinic



Permanganatul de potasiu oxidează acidul (+)-tartric la cald cantitativ în CO_2 și H_2O . Soluțiile neutre sau bazice de acid (+)-tartric reduc sărurile de Ag și Au la metal. Sărurile de Ca, Ba și Ag ale acidului (+)-tartric sînt greu solubile în apă rece.

Acizii (–)-tartric și (±)-tartric apar numai rareori în natură (v. tabela 55). Acidul (±)-tartric se poate obține prin oxidarea acidului fumaric cu KMnO_4 .

Un acid alcool nesaturat rar întîlnit în natură este acidul dihidroximaleic (v. tabela 55).

ACIZI ALCOOLI TRICARBOXILICI. Acidul citric, izolat mai întîi de K. W. Scheele (1784) din suc de lămîie, a fost găsit mai tîrziu liber și sub formă de săruri de K și de Ca în aproape toate organele vegetale, în cantitate mai mare de obicei în fructe (H. Franzen și H. Helwert, 1923; H. Wehmer și colab., 1932; K. V. Thimann și W. D. Bonner, 1950). Conținutul cel mai mare în acid citric (pînă la 10%) îl prezintă lămîile și alte fructe de *Citrus*; ele sîervesc ca materie primă pentru obținerea acidului citric pe scară industrială.

În cantitate mare a fost găsit acid citric în florile de *Hibiscus sabdariffa* (R. Indovina și G. Capotummino, 1939). În fructele de *Ananas sativus* a fost identificat esterul dimetilic simetric al acidului citric (P. K. Bose și S. N. Bhattacharyya, 1937).

Algele marine conțin 6–1475 mg acid citric la 100 g substanță uscată, cele mai bogate specii fiind *Fucus* (P. Creac'h, 1952). Acidul citric apare cîteodată în cantitate mare în mediile de cultură ale unor mucegaiuri.

În cantitate mică se găsește acid citric în mierea de albine (E. K. Nelson și H. H. Mottern, 1931).

În tabela 54 este dat conținutul diferitelor organe ale bumbacului în acizii oxalic, succinic, malic și citric.

Tabela 54

Acizi organici din bumbac, în mval sau ‰ la 100 g substanță uscată
(după D. R. Ergle și F. M. Eaton, 1951)

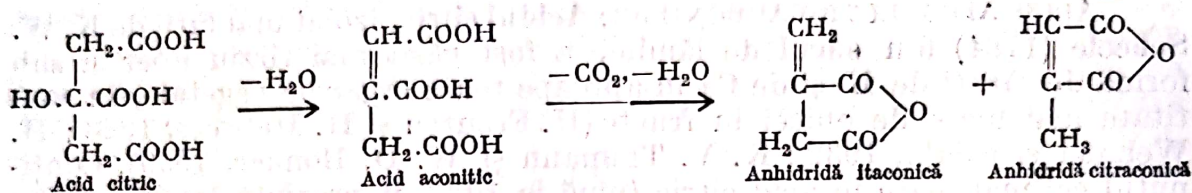
Organele plantei	Acid oxalic mval	Acid malic mval	Acid citric mval	Acid succinic ‰
Frunze	11,5	119,6	105,6	0,4
Pețiooli	21,6	70,9	22,1	0,07
Flori	27,3	17,8	14,7	0,07
Tulpină	9,8	27,0	7,5	0,07
Rădăcini	14,9	17,0	3,5	0,07
Capsulele semințelor (vechime 13 zile)	7,3	18,7	4,5	0,07
Semințe	7,8	11,2	12,5	0,07
Fibre brute	0,1	7,0	1,1	—

Cifrele din tabelă arată un conținut constant în acid succinic al diferitelor organe și variații mari îndeosebi în acizii malic și citric.

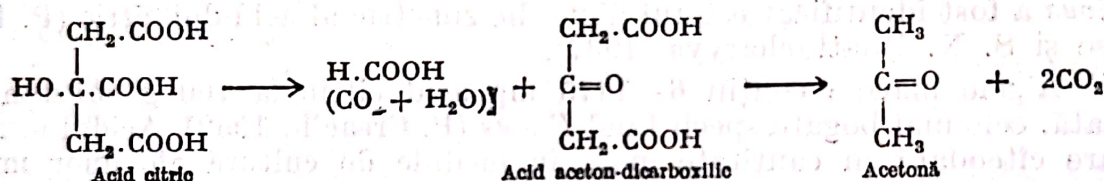
Ciupercile și mucegaiurile *Citromyces*, *Aspergillus*, *Mucor* și *Penicillium* transformă în procese fermentative oxidative unele glucide în acid citric (fermentația citrică). Procedul de obținere a acidului citric prin fermentație găsește o largă aplicație industrială.

Acidul citric, ușor solubil în apă și alcool, formează o sare de Ca mai greu solubilă în apă caldă decât rece și o sare de Ag greu solubilă.

Prin încălzire la temperaturi ridicate și mai ușor în prezență de acid iodhidric, acidul citric se transformă prin deshidratare mai întâi în acid aconitic și apoi, prin decarboxilare și deshidratare, în anhidridă itaconică și citraconică



Prin tratare cu H_2SO_4 concentrat sau cu KMnO_4 acidul citric este transformat în acid formic și acid aceton-dicarboxilic (aceton-dicarbonic), care poate trece prin decarboxilare în acetonă



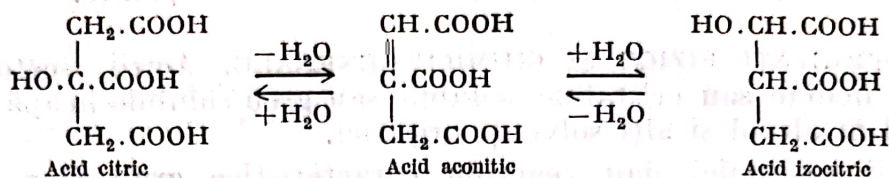
Prin participarea în procese metabolice fundamentale acidul citric joacă un rol fiziologic important.

Acidul izocitric, obținut mai întâi sintetic ca acid $(\pm)$ -izocitric (R. Fittig, 1887), se găsește ca acid $(+)$ -izocitric în cantitate mică probabil în majoritatea organelor vegetale, constituind alături de acizii malic, citric și alți acizi organici o verigă în ciclul lui Krebs (Th. Wagner-Jauregg și H. Rauen, 1935).

În cantitate mai mare acidul izocitric a fost găsit în fructele de mure, unde formează pînă la 80% din aciditatea totală (E. K. Nelson, 1925; W. F. Bruce, 1935; A. I. Curl și E. K. Nelson, 1943). Relativ bogate în acid izocitric sînt frunzele multor *Crassulaceae* (G. W. Pucher și colab., 1947; W. Bonner și J. Bonner, 1948; A. Nordal, 1950), fructele de *Digitalis purpurea* și de *Couroupita guianensis* (P. Karrer și E. Mattern, 1948; E. K. Nelson și D. H. Wheeler, 1944). Cantități mici de acid izocitric au fost găsite în tuberculele de cartofi (A. L. Curl și E. K. Nelson, 1941) și în frunzele multor plante (H. A. Krebs și L. V. Eggleston, 1944). În frunzele de *Bryophyllum calycinum* s-au constatat variații în raportul dintre acizii izocitric și malic în diferitele ore din zi (F. R. Bharucha și G. V. Joshi, 1956).

Acidul izocitric formează o sare de Ba mai greu solubilă în apă caldă decât rece. Prin încălzire această sare trece în sarea de Ba a acidului aconitic.

Acidul (+) -izocitric se transformă în soluție acidă parțial, prin încălzire în vid la 100°C total, în lactonă levogiră. Sub acțiunea enzimei aconitaza are loc transformarea reversibilă a acidului citric în acid aconitic și acid izocitric (F. Knoop și C. Martius, 1936 ; H. A. Krebs și W. A. Johnson, 1937)



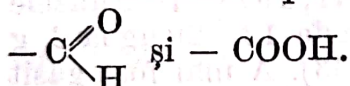
Cercetări recente au arătat că acidul izocitric din ciclul lui Krebs este treo-D₅-izocitric (J. Kaneko și colab., 1960 ; A. L. Petterson și colab., 1962 ; A. Meister și colab., 1961—1963).

Alți acizi alcooli tricarboxilici mai rar întâlniți în natură, cum sînt acizii hidroxi-citric, caperatic și agaricic, sînt prezentați în tabela 55.

ACIZI ALDEHIDICI (ALDO-ACIZI)

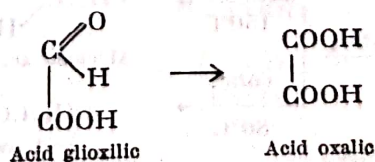
Cu excepția aldo-hidroxi-acizilor care derivă de la monoglucide, tratați la capitolul glucide, se întâlnește în regnul vegetal un singur aldo-acid.

Aldo-acizii prezintă reacțiile caracteristice grupărilor funcționale



Acidul glioxilic (glioxalic), obținut mai întii prin oxidarea alcoolului etilic (H. Debus, 1856), este mult răspîdit în plante îndeosebi în fructele necoapte, muguri și plantule (H. Brunner și E. Chuard, 1886). A mai fost identificat în frunzele de orz (P. A. Kolesnikov, 1948), în frunzele și florile de *Aceraceae* (K. Mothes și L. Engelbrecht, 1953), în tuberculele de cartofi și de *Tulipa gesneriana* (G.H.N. Towers și colab., 1954). Acidul glioxilic a fost găsit și în mediile de cultură de *Aspergillus niger* (K. Bernhauer și Z. Scheuer, 1932) și în cele ale algelor verzi *Chlorella* crescute în prezență de acid moniodacetic sau de bisulfid (P. A. Kolesnikov, 1940).

Sintetic acidul glioxilic se poate obține prin reducerea electrolitică a acidului oxalic. Prin oxidare cu HNO₃ și mai încet cu Br₂, acidul glioxilic trece în acid oxalic



Prin fierbere cu NaOH acidul glioxilic este transformat în acid glicolic și acid oxalic.

ACIZI CETONICI (CETO-ACIZI)

În plante se găsesc o serie de acizi α -cetonici, mono- și dicarboxilici, dintre care unii de mare importanță fiziologică. Numai în cazuri rare au fost semnalati în stare liberă alți acizi cetonici în plante.

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE. Acizii α -cetonici sînt substanțe lichide sau cristaline, solubile sau greu solubile în apă, solubile în general în alcool și alți solvenți organici.

Acizii α -cetonici dau reacțiile caracteristice grupărilor $C=O$ și $-COOH$. La încălzire cu H_2SO_4 diluat acizii α -cetonici trec prin decarboxilare în aldehide, iar sub acțiunea H_2SO_4 concentrat prin decarbonilare în acidul mai sărac cu un atom de carbon (v. reacțiile acidului piruvic).

În soluție acidă $KMnO_4$ produce o decarbonilare cantitativă a acizilor α -cetonici (H. A. Krebs, 1938 ; C. Long, 1942)

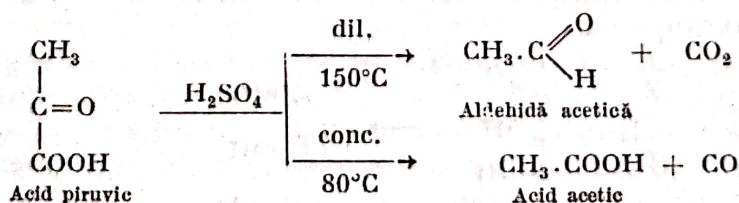


Acizii α -cetonici se manifestă ca reducători și față de alți oxidanți ; ei reduc de exemplu o soluție amoniacală de Ag_2O la Ag .

ACIZI CETONICI MONOCARBOXILICI. Acidul piruvic, obținut mai întâi de J. Berzelius (1830) prin distilarea uscată a acidului tartric, apare în cantitate foarte mică ca produs intermediar al metabolismului glucidic în numeroase organe vegetale (W. O. James și colab., 1941, 1943). În frunzele leguminoaselor a fost găsit acid piruvic în cantitate de 12—20 μg la 1 g material proaspăt (A. I. Virtanen și colab., 1939, 1953). A mai fost găsit acid piruvic în morcovi și cartofi, în cazul din urmă în anumite condiții de păstrare, pînă la 10 mg la 100 g substanță proaspătă (G. H. N. Towers și colab., 1954 ; J. Barker și L. W. Mapson, 1953). Prezența acidului piruvic a fost semnalată și în alte plante, ca de exemplu în semințele încolțite de *Arachis hypogaea* (L. Fowden și J. A. Webb, 1955) etc.

Acidul piruvic este o substanță lichidă, cu miros de acid acetic, miscibilă în orice proporții cu apă, alcool și eter. CO_3Ca este descompus de acidul piruvic cu degajare de CO_2 și formarea sării de Ca solubilă în apă.

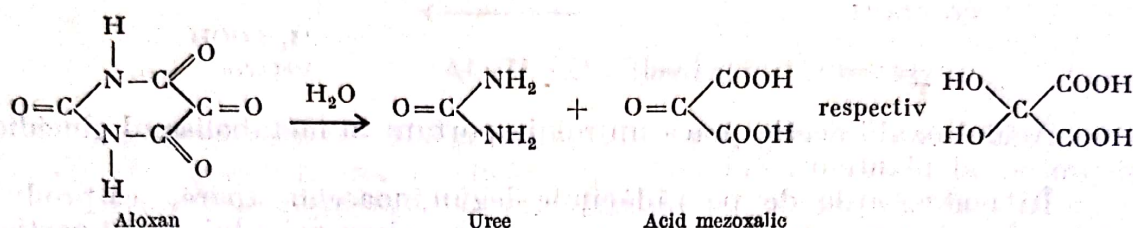
Încălzit cu H_2SO_4 diluat acidul piruvic se descompune în aldehydă acetică și CO_2 , iar prin încălzire cu H_2SO_4 concentrat, în acid acetic și CO



În a doua reacție CO provine din gruparea carboxilică a acidului piruvic.

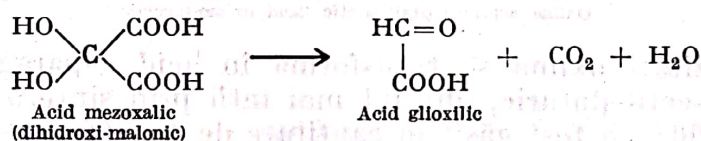
Alți acizi cetonici monocarboxilici rar întâlniți în natură, acidul dimetil-piruvic și acidul lactarinic, un acid ϵ -cetonc, sînt dați în tabela 55.

ACIZI CETONICI DICARBOXILICI. Acidul mezoxalic, obținut mai întîi sintetic prin hidroliza aloxanului (J. Liebig și F. Wöhler, 1838)



a fost găsit în frunzele de *Medicago sativa* (H. Euler și J. Bolin, 1909) și în sfecla de zahăr (E. O. v. Lippmann, 1953).

Acidul mezoxalic există în soluție și în stare cristalină combinat cu o moleculă de apă ca acid dihidroxi-malonic (Petriev, 1878), care se descompune la fierberea soluției apoase în acid glioxilic cu eliminare de CO_2

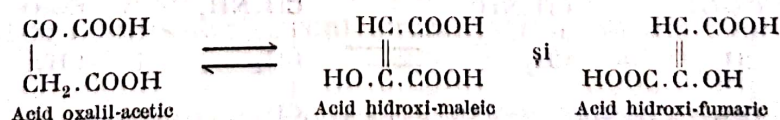


Față de oxidanți acidul mezoxalic manifestă caracter reducător ca toți acizii α -cetonici.

Acidul oxalil-acetic (oxal-acetic), obținut mai întîi prin sinteză (A. Michael și I. E. Bucher, 1895), a fost găsit în cantitate relativ mare în diferite *Leguminosae* (A. I. Virtanen și colab., 1936—1953), în cantitate de 20—270 μg la 1 g materie proaspătă. A mai fost identificat în morcovi și în tuberculele de *Tulipa gesneriana* (G. H. N. Towers și colab., 1954).

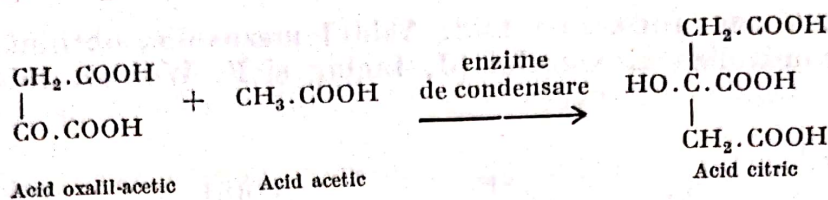
Se observă că acidul oxalil-acetic dispare din organele plantelor atunci cînd ele sînt ținute la întuneric.

Acidul oxalil-acetic există în stare cristalină sub formă enolică. Aceasta apare sub cele două forme de izomerie geometrică cis-trans, ca acid hidroxi-maleic și acid hidroxi-fumaric. În soluție apoasă se stabilește un echilibru între forma cetonică și formele enolice



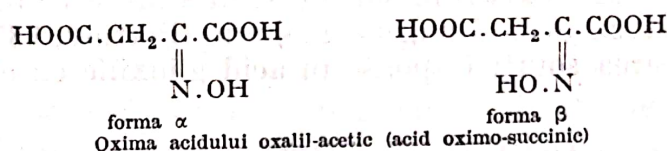
Acidul oxalil-acetic nu se conservă timp mai îndelungat decît în stare cristalină la temperaturi sub 0°C . La temperaturi mai ridicate și îndeosebi în soluție trece prin decarboxilare spontană în acid piruvic.

În organismele vii, sub acțiunea unor enzime de condensare, acidul oxalil-acetic se poate condensa cu acidul acetic pentru a da acid citric.



Acidul oxalil-acetic joacă un rol important în metabolismul glucidic și proteic al plantelor.

În nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor apare, ca produs intermediar în procesul de fixare a azotului, oxima acidului oxalil-acetic, numită și acid oximo-succinic (A. I. Virtanen și T. Laine, 1938/39). Oxima există sub două forme izomere, forma α labilă (p. desc. 125°C și forma β stabilă (p. desc. 88°C)



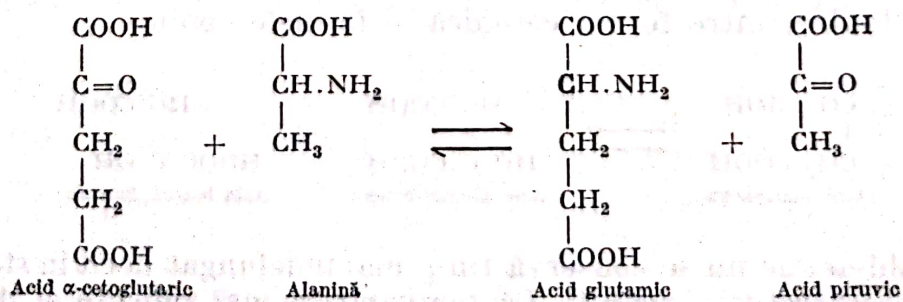
În nodozități oxima se transformă în acid asparagic.

Acidul α -ceto-glutaric, obținut mai întâi prin sinteză (E. E. Blaise și H. Gault, 1908), a fost găsit în cantitate de 40–60 μg la 1 g materie proaspătă în numeroase *Leguminosae* (A. I. Virtanen și colab., 1939, 1943, 1954), cât și în alte plante, ca de exemplu în tuberculele de *Tulipa gesneriana*, morcovi, cartofi (G. H. N. Towers și colab., 1954) etc.

Ca și în cazul acidului oxalil-acetic se constată o scădere a conținutului în acid α -ceto-glutaric la plantele ținute la întuneric.

Numeroase microorganisme ca *Pseudomonas fluorescens* și diferite soiuri de *Aspergillus* și *Penicillium* produc din glucide acid α -ceto-glutaric (F. H. Stodola și colab., 1946, 1952; D. J. D. Hockenhull și colab., 1951; T. K. Walker și colab., 1951; K. Ramachandran și V. Radha, 1955).

Acidul α -ceto-glutaric constituie o verigă în ciclul lui Krebs și joacă un rol important în reacțiile de transaminare care se desfășoară în prezența transaminazelor (v. p. 702), putând da, de exemplu în reacția de transaminare cu alanina, acid piruvic și acid glutamic



Alți acizi α -cetonici rar întâlniți în plante sînt dați în tabela 55.

ACIZI HIDROXI-CETONICI

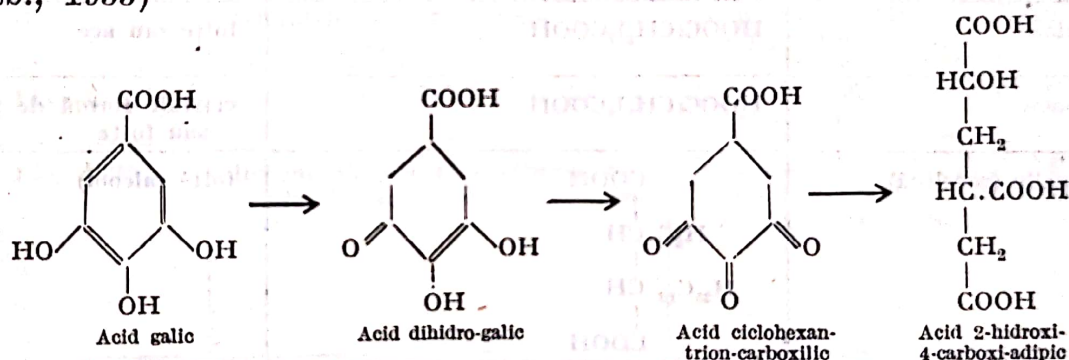
În cazuri izolate au fost găsiți în plante și în mediile de cultură ale unor microorganisme cîteva acizi hidroxi-cetonici; ei sînt prezentați în tabela 55.

ACIZI FENOLICI

Numeroși acizi fenolici și derivați ai lor se găsesc în uleiurile eterice (v. vol. II) și sub formă de glicozizi (v. vol. II).

În plantele superioare se mai găsește mult răspîndit acidul galic, atît liber, cît și esterificat, sub această formă îndeosebi în galotaninuri (v. vol. II). În stare liberă a fost izolat din frunzele de *Coriaria japonica* (T. Kariyone și colab., 1937) și din numeroase *Betulaceae* și *Polygonaceae* (L. Hörhammer și A. Scherm, 1955).

Acidul galic are proprietăți puternic reducătoare. În contact cu aerul absoarbe oxigen. În mediu alcalin acidul galic poate fi transformat în acid ciclohexantrion-carboxilic; alcaliile diluate transformă acidul ciclohexantrion-carboxilic în acid 2-hidroxi-4-carboxi-adipic (W. Mayer și colab., 1955)



Acidul 2-hidroxi-4-carboxi-adipic reprezintă o parte din molecula acidului chebulic, care este o unitate structurală a unor taninuri hidrolizabile (v. vol. II).

Cu săruri ferice acidul galic formează combinații saline greu solubile, de culoare albastră-neagră.

În unele organe vegetale au fost găsiți derivați metilați ai acidului galic, cum sînt acizii siringic și acidul eudesminic (tabela 55).

Acizi fenolici și derivați ai lor apar de asemenea în mediile de cultură ale unor microorganisme; ei sînt prezentați în tabela 55.

ACIZI CETONICI (CETO-ACIZI) AROMATICI

În cazuri rare au fost găsiți în plante ceto-acizi aromatici, ca de exemplu acidul ligusticumic (valerofenon-o-carboxilic) (tabela 55).

Principali acizi organici întâlniți în plante libere și sub formă

Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
A. Acizi alifatici		
1. Acizi bibazici saturați		
oxalic	HOOC.COOH	prisme monocline + 2H ₂ O (apă)
malonic	HOOC.CH ₂ .COOH	foițe tricline, la 94° monocline (apă)
succinic	HOOC.CH ₂ .CH ₂ .COOH	prisme monocline (apă)
glutaric	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	prisme monocline (apă)
adipic	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	prisme monocline (apă)
suberic	HOOC(CH ₂) ₆ COOH	ace sau plăci
acelaic	HOOC(CH ₂) ₇ COOH	foițe sau ace
sebacic	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	cristale formă de pană sau foițe
roccelic (rocelină)	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{H}_{25}\text{C}_{12} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	foițe (alcool)
2. Acizi bibazici nesaturați		
fumaric	$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \end{array} $	prisme, foițe sau ace
mezaconic	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC} \cdot \text{CH} \end{array} $	prisme sau ace (apă)
itaconic	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{COOH} \end{array} $	cristalin (apă)
2-decen-1,10-dicarboxilic	HOOC.CH=CH(CH ₂) ₆ .COOH	cristalin (acid acetic)
traumatic	HOOC.CH=CH(CH ₂) ₈ COOH	cristale
9-octadecen-1,18-dicarboxilic (cis și trans)	HOOC(CH ₂) ₇ CH=CH.(CH ₂) ₇ .COOH	—

de săruri (în ordinea crescândă a greutatei moleculare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
189,5°C (anhyd.)	v. în text	
134°C	" " "	
183—185°C	" " "	
97,5°C	sfecla de zahăr	E. O. v. Lippmann (1891)
153°C	sfecla de zahăr; rădăcinile de <i>Echinacea angustifolia</i>	E. O. v. Lippmann (1891); C. Wehmer și colab. (1932)
144°C	citeva <i>Fagaceae</i> , <i>Anacardiaceae</i> , <i>Amaryllidaceae</i> și <i>Oleaceae</i> , pro- babil ca produși secundari de transformare a unor acizi grași	G. Klein (1932)
106°C	semințele de <i>Theobroma cacao</i> , <i>Pyrethrum</i>	G. Klein (1932); S. Takei și colab. (1940)
133—134°C	ca la acidul suberic și în drojdie	G. Klein (1932); R. Kuhn și K. Schwarz (1941)
130—132°C	licheni <i>Rocella</i> și <i>Lecanora</i> , <i>Ro- cella tinctoria</i> , <i>Lecanora cenisea</i> etc.	R. Kane (1841); W. Zopf (1897); G. Kennedy și colab. (1938); B. Åkermark (1962)
285—287°C	v. în text	
204,5°C	v. în text	
162—164°C	mediile de cultură de <i>Aspergillus</i> <i>itaconicus</i> și <i>terreus</i>	K. Konoshita (1932); Ch. T. Ca- lam (1939); J. W. Foster (1949)
172—173°C	mediile de cultură de <i>Penicillium</i> <i>notatum</i>	D. J. Cram și M. Tishler (1948)
165—166°C	<i>Phaseolus vulgaris</i>	J. Bonner și colab. (1936—1939)
—	scoarța de <i>Quercus suber</i>	J. Ribas și E. Seoane (1956)

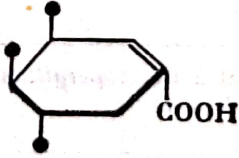
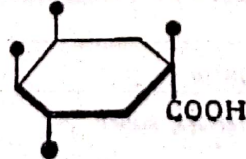
Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
3. <i>Acizi tribazici</i> aconitic (cis)	$ \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} $	
tricarbalilic	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array} $	prisme rombice (apă)
rangiformic	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{29} \text{ (n)} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \text{ (?) } \end{array} $	foițe (benzen)
4. <i>Acizi alcoolici</i> a) <i>monocarboxilici</i> glicolic	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	ace (apă)
(±)-lactic	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	cristale higroscopice
D-gliceric	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	
shikimic (shikiminic)		ace (apă)
chinic		prisme mici

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
188–189°C	v. în text	
165°C	sfecla de zahăr necoaptă (probabil sub formă de amidă sau imidă); <i>Acer saccharinum</i> , orz și porumb	E. O. v. Lippmann (1878, 1914, 1928); E. K. Nelson și H. H. Mottern (1931)
104–106°C	lichenii <i>Claudonia rangiformis</i>	E. Paternó (1882); D. Hesse (1898)
78–79°C	v. în text	
18°C	v. în text	
siropos (levogir), sarea de $\text{Ca}[\alpha]_D + 13^\circ$ (apă)	v. în text	
184°C $[\alpha]_D^{22} - 176^\circ$ (alcool) – 246,3° (apă)	v. în text	
161,5°C $[\alpha]_D^{20} - 42 \dots - 44^\circ$ (apă)	v. în text	

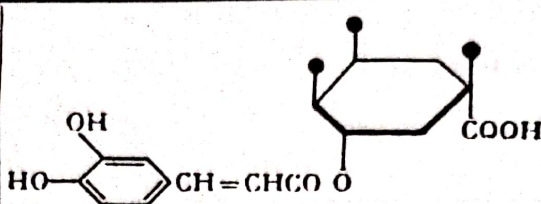
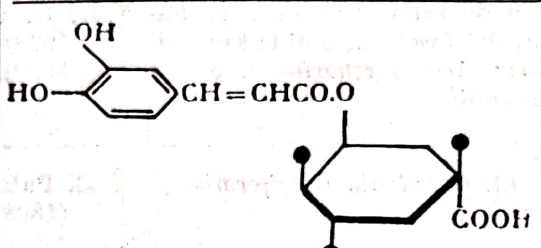
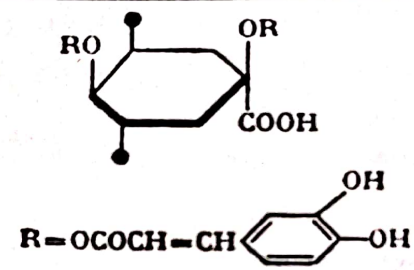
Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
clorogenic		ace (apă)
izoclorogenic		
cinarinic		ace sau plăci (apă)
b) dicarboxilici saturați (-)-malic	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	ace higroscopice
(+)-malic	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HC.OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	cristalin (apă)
(-)-citramalic	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO.C.CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	cristalin (apă)

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
207–208°C $[\alpha]_D - 33 \dots$ –35°	v. în text	
$[\alpha]_D^{20} - 230^\circ\text{C}$ (alcool dil.)	boabele de cafea verzi (0,5 %)	H. M. Barnes și colab. (1950)
227–228°C (desc.)	frunzele de <i>Cynara scolymus</i> și <i>cardunculus</i>	L. Panizzi și colab. (1954, 1956)
100°C $[\alpha]_D - 5,17^\circ$ (acetona)	v. în text	
99–101°C $[\alpha]_D + 5,2^\circ$ (acetona)	fructele și frunzele de <i>Hibiscus</i> <i>sabdariffa</i>	D. S. Pratt (1913)
109–111°C $[\alpha]_D^{20} - 30^\circ$	coața unor mere	A. C. Hulme (1954)

Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
(-)-β-etil-malic	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	cristalin (eter + benzen)
(+)-α-hidroxiglutaric	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	cristale mici (alcool sau eter)
dicrotalic (β-hidroxi-β-metil-glutaric)	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	cristalin (acetonă)
(+)-tartric	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	bastoane (apă)
(-)-tartric	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} \cdot \text{CH} \\ \\ \text{HC} \cdot \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	bastoane (apă)
(±)-tartric	racemat	cristalin (apă)
β-nesaturați dihidroximaleic	$ \begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array} $	foițe (apă acidulată cu H ₂ SO ₄)
etilenoxid-α,β-dicarboxilic	$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array} $	cristalin (eter + eter de petrol)

Tabela 55 (continuare)

p.t.(p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
108–109°C $[\alpha]_D^{18} - 5,2^\circ$	sucul lăptos de <i>Euphorbia biglandulosa</i>	N. P. Kirjalov (1940)
72°C $[\alpha]_D + 1,76^\circ \dots$ $+ 1,98^\circ$ (apa)	melasa de sfeclă de zahăr	E. O. v. Lippmann (1882)
108–109°C	<i>Crotalaria dura</i> și <i>globifera</i> ; semințele de <i>Linum usitatissimum</i> , ca aglicon	J. S. C. Marais (1945); H. J. Klosterman și F. Smith (1954)
169–170°C $[\alpha]_D^{20} + 12^\circ$ (apă)	v. în text	
172–173°C $[\alpha]_D^{20} - 12^\circ$	fructele de <i>Bauhinia reticulata</i> , 5–6%, liber și sub formă de săruri de K și Ca	J. Rabaté și A. Gourévitch (1938)
204–206°C (anhidru)	boabele de struguri	Kestner, 1822
155°C (desc.)	frunzele de <i>Glaucium luteum</i> ; suc de struguri	H. Schmalfuss și K. Keitel (1924); L. Gatet și L. Genevois (1941)
180°C $[\alpha]_D^{20} - 100^\circ$ (apă)	culturile de <i>Monilia formosa</i> , <i>Penicillium viniiferum</i> și <i>Aspergillus fumigatus</i>	K. Sakaguchi și colab. (1937); J. H. Birkinshaw și colab. (1945)

Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
c) <i>tricarboxilici</i> citric	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$	cristale rombice, (+1H ₂ O)
(+)-izocitric	$\begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$	cristale higroscopice (al- cool metilic)
hidroxi-citric	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	sirop cu tendință de cristalizare în ace
caperatic	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{n}) \\ \\ \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$	foițe (alcool)
agaricic (agaricină, la- ricină)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{n}) \\ \\ \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$	foițe (alcool)
5. <i>Acizi aldehydici</i> glioxilic	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	prisme rombice (+1H ₂ O) (apă)
6. <i>Acizi cetonici</i> a) <i>monocarboxilici</i> piruvic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	lichid

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
153—155°C (anhid.)	v. în text	
105—107°C dextrogir	v. în text	
optic inactiv	sucul de sfeclă de zahăr	E. O. v. Lippmann (1883)
132—133,5°C $[\alpha]_D^{10} - 3,85^\circ$ (apa)	lichenii <i>Parmelia caperata</i> , <i>Mycoblastus sanguinarius</i> , <i>Cetraria glauca</i> , <i>Nephromopsis stracheyi</i> var. <i>ectocarpisma</i>	O. Hesse (1897); W. Zopf (1899); M. Asano și colab. (1933, 1935)
141,5—142°C $[\alpha]_D^{18} - 8,84^\circ$ (sarea de Na, apă)	ciuperca <i>Polyporus officinalis</i> ; în produșii de hidroliză a poliglucidei din algele <i>Gelidium amansii</i>	Martius (1845); E. Jähns (1883); H. Thoms și J. Vogelsang (1907); Ch. Araki (1948)
70—75°C, 98° anhid.	v. în text	
p.t. 11,8°C p.f. 165°C p.f. ₁₂ 65°C	v. în text	

Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
dimetil-piruvic	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{HC} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	foițe (alcool)
lactaric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	foițe (alcool)
b) dicarboxilici mezoxalic (dihidroxi-malonic)	$ \begin{array}{cc} \text{COOH} & \text{COOH} \\ & \\ \text{C}=\text{O} & \text{resp. HO} & \text{COH} \\ & & \\ \text{COOH} & & \text{COOH} \end{array} $	cristale prismatice
oxalil-acetic (oxal-acetic)	$ \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{resp.} \\ \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array} $	cristalin
hidroxi-maleic		
hidroxi-fumaric	$ \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array} $	cristalin
α -ceto-glutaric	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	cristalin (acetona + benzen)
α -ceto-adipic	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	cristalin (eter)
α -ceto-pimelic	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$	cristalin (cloroform)
γ -metilen- α -ceto-glutaric	$ \begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} $	
β -ceto-adipic	$\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{COOH}$	
7. Acizi hidroxi-cetonici hidroxi-piruvic	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	cristale higroscopice

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
p.t. 24°C p.f. ₁₁ 76–78°C	metabolit al diferitelor soluri de <i>Aspergillus</i>	K. Ramachandran și V. Radha (1955)
	sucul lăptos al ciupercilor <i>Lactarius</i> (liber, în cantitate de 2–3 % din materia uscată)	J. Bougault și C. Charaux (1911/12); G. M. Robinson și R. Robinson (1925)
119–120°C	v. în text	
184°C	v. în text	
152–153°C	v. în text	
113–114°C	v. în text	
124°C	boabe de mazăre incolțite	A. I. Virtanen și M. Alfthan (1954)
93–94°C	feriga <i>Asplenium septentrionale</i>	A. I. Virtanen și M. Alfthan (1954)
	frunzele de <i>Tulipa gesneriana</i> și plantule de <i>Arachis hypogaea</i>	G. H. N. Towers și F. C. Steward (1954); L. Fowden și J. A. Webb (1955)
120–121°C (desc.)	mediile de cultură <i>Bact. vibrio</i> și <i>Pseudomonas fluorescens</i>	R. J. Stanier și colab. (1950/51); M. Suda și colab. (1952)
	feriga <i>Asplenium septentrionale</i>	A. I. Virtanen și M. Alfthan (1954)

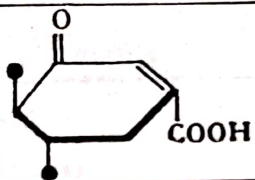
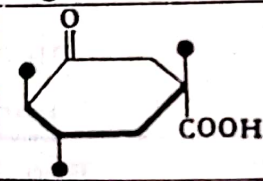
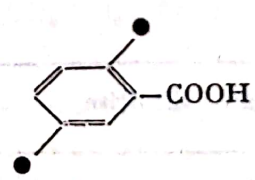
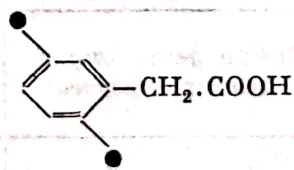
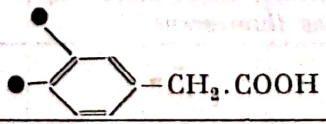
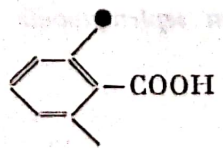
Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
β -hidroxi- α -ceto-butiric	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_3$	
γ -hidroxi- α -ceto-butiric	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	
γ -metil- γ -hidroxi- α -ceto-glutaric	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$	
γ -hidroxi- α -ceto-pimelic	$\text{HOOC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$	
5-dehidro-shikimic		prisme (alcool dil.)
5-dehidro-chinic		cristalin (acetona + cloroform)
B. Acizi aromatici 1. Acizi fenolici monobazici gentisinic		ace sau prisme (apă)
homogentisinic		prisme (apă)
homoprotocatehic		ace (benzen)
6-metil-salicilic		ace lungi (apă sau cloroform)

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
	fructele de <i>Vaccinium vitis idaea</i>	A. I. Virtanen și M. Alfthan (1955)
	fructele de <i>Vaccinium vitis idaea</i> și de <i>Oxycoccus quadripetalus</i>	"
	feriga <i>Adiantum pedatum</i>	N. Grobbelaar și colab. (1955)
	feriga <i>Asplenium septentrionale</i>	A. I. Virtanen și M. Alfthan (1954)
150–152°C $[\alpha]_D^{28} - 57^\circ$ (alcool)	mediile de cultură de <i>Escherichia coli</i>	J. J. Salamon și B. D. Davis (1953)
140–142°C	mediile de cultură de <i>Escherichia coli</i>	U. Weiss și colab. (1953)
196–200°C	mediile de cultură de <i>Penicillium</i>	H. Raistrick și P. Simonart (1933); J. H. Birkinshaw și colab. (1943); J. Barta și R. Mecir (1948)
152–154°C	plantule de <i>Lupinus albus</i>	R. Bertel (1903); E. Schulze și N. Castaro (1906)
127–128°C	<i>Polyporus tumultuosus</i>	R. J. Ralph și A. Robertson (1950)
168–171°C	mediile de cultură de <i>Penicillium</i>	W. K. Anslow și H. Raistrick (1931); A. E. Oxford și colab. (1935); A. Grosier și W. Friedrich (1948)

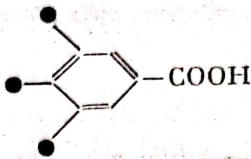
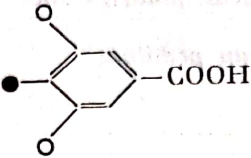
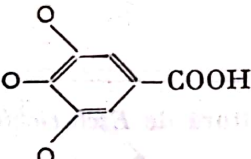
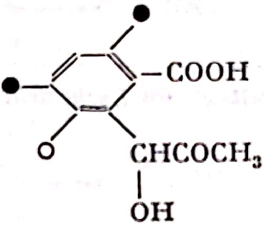
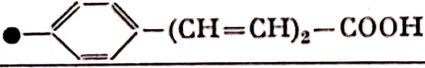
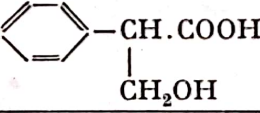
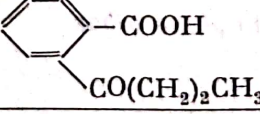
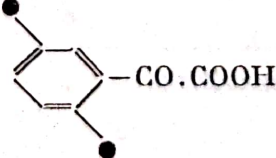
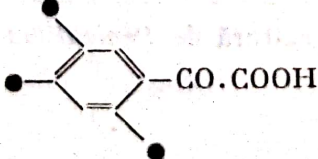
Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
galic		ace lungi (apă)
siringic		ace (apă sau eter)
eudesminic		ace (apă)
ustinic		prisme (ester acetic + benzen)
cortisalinic		ace (eter)
2. Hidroxi- și cetoacizi aromatici monobazici (-)-tropic		ace (apă)
ligusticumic (valerofe- non-o-carboxilic)		ulei
2,5-dihidroxi-fenil-glio- xilic		ace (eter + benzen + eter petrol)
2,4,5-trihidroxi-fenil- glio-xilic		prisme (benzen + ace- tonă)

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
240°C	multe plante, îndeosebi în organele bogate în taninuri	T. Kariyone și colab. (1937); L. Hörhammer și A. Scherm (1955)
198—206°C	printre produși de hidroliză ai extractului din scoarța de <i>Robinia pseudacacia</i> , melasa de sfeclă de zahăr, produs de degradare a siringinei și sinapinei (v. vol. II)	F. B. Power (1901); S. Takei și T. Imaki (1937)
167—170°C	uleiul de <i>Eucalyptus aggregata</i> , scoarța de <i>Prunus serotina</i> , rădăcinile de <i>Rauwolfia vomitoria</i>	Smith (1900); F. B. Power (1909); J. Poisson și colab. (1955)
169—170°C	mediile de cultură de <i>Aspergillus ustus</i> și <i>Paecilomyces victoriae</i>	N. Raistrick și C. E. Stickings (1951); V. C. Vora (1955)
290°C	<i>Corticium salicinum</i>	J. Gripenberg (1953)
125—126°C $[\alpha]_D^{15} - 79^\circ$ (apă)	rădăcinile de <i>Mandragora autumnalis</i>	H. Staub (1942)
p.f.o.3 155—156°C	fructele de <i>Ligusticum acutilobum</i>	T. Kariyone și colab. (1937)
141°C	<i>Polyporus tumultuosus</i>	G. F. J. Moir și B. J. Ralph (1955)
193°C	<i>Polyporus tumultuosus</i>	B. J. Ralph și A. Robertson (1950)

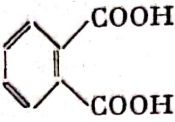
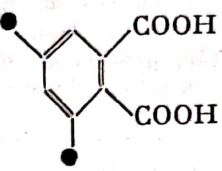
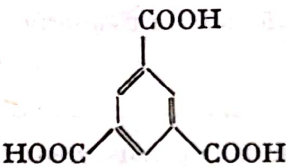
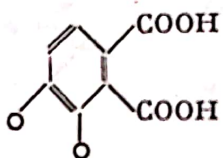
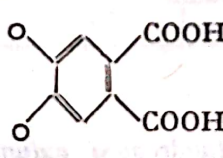
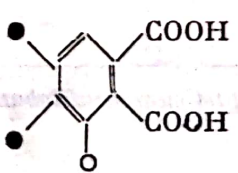
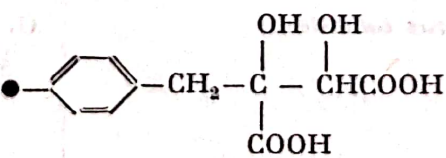
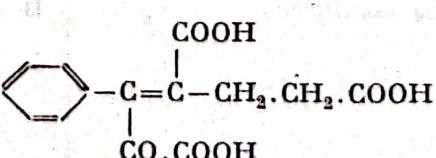
Denumirea substanței	Formula chimică	Forma cristalelor
3. Acizi polibazici aromatici și derivați ftalic		plăci (apă)
3,5-dihidroxi-ftalic		prisme sau foițe (ester acetic + eter petrol)
trimesinic		ace sau prisme (apă)
3,4-dimetoxi-ftalic (hemipinic)		prisme (apă)
4,5-dimetoxi-ftalic (meta-hemipinic)		prisme sau ace (apă)
4,5-dihidroxi-3-metoxi-ftalic		
piscidic		prisme (ester acetic + cloroform)
1-hidroxi-2-fenilpenten-(2)-tricarboxilic-(1,3,5)		prisme (cloroform + eter petrol)

Tabela 55 (continuare)

p.t. (p.f.) și $[\alpha]_D$	Găsit în	Autori
191°C	paiele de <i>Papaver somniferum</i>	H. Schmid și P. Karrer (1945)
185—190°C	<i>Penicillium brevicompactum</i> și alte <i>Penicillium</i>	W. Clutterbuck și colab. (1932) ; A. E. Oxford și H. Raistrick (1932)
360°C	frunzele de <i>Talauma mexicana</i>	E. S. Pallares și H. M. Garza (1948)
160—161°C	paiele de <i>Papaver somniferum</i>	H. Schmid și P. Karrer (1945)
174—175°C	”	”
	mediile de cultură de <i>Paecilomyces victoriae</i>	V. C. Vora (1955)
186—187°C (desc.) $[\alpha]_D^{20} + 41,0^\circ$ (apă)	scoarța de <i>Piscidia orythrina</i> , tuberculele de <i>Narcissus poeticus</i>	P. C. Freer și A. U. Clover (1901) ; R. R. Smeby și colab. (1954) ; F. S. Okumura și colab. (1955)
170°C (desc.)	mediile de cultură de <i>Chaetomium indicum</i>	D. H. Johnson și colab. (1953)

ACIZI AROMATICI BIBAZICI ȘI TRIBAZICI

În unele plante au fost găsiți acizi aromatici polibazici, cum sînt acizii ftalic și trimesinic, cît și derivați ai acidului ftalic (tabela 55).

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DETERMINARE

Acizii organici și sărurile lor solubile se extrag din materia vegetală cu apă sau cu solvenți organici. În cazul cînd acizii se găsesc în plante sub formă de săruri insolubile în apă, cum este de exemplu oxalatul de Ca, este necesară o tratare prealabilă a materiei vegetale cu un acid mineral pentru punerea în libertate a acidului organic. În aceste condiții se pot extrage acizii organici puși în libertate și cu un solvent organic potrivit, în primul rînd cu alcool sau eter.

Substanțele însoțitoare se îndepărtează din extracte prin precipitare cu reactivi sau prin epuizare cu solvenți adecvați. Din extractele apoase purificate, acizii organici pot fi precipitați ca săruri de plumb și din extractele alcoolice, ca săruri de bariu. Din precipitatele filtrate acizii sînt puși din nou în libertate cu H_2S respectiv H_2SO_4 .

Acidul oxalic poate fi precipitat din soluție apoasă cantitativ ca oxalat de Ca, acidul succinic ca succinat de Ag, acidul fumaric ca fumarat de Ca și Hg, acidul citric ca citrat de Ag, acidul tartric din soluție alcoolică ca tartrat acid de K etc. Sărurile de Ba ale acizilor monocarboxilici precipită din soluțiile alcoolice, dar numai incomplet. Cetoacizii pot fi precipitați sub formă de fenilhidrazone.

Separarea și identificarea diferiților acizi din extractele purificate se face prin cromatografie pe hîrtie (F. A. Isherwood și colab., 1946, 1951 — 1954; R. E. Stutz și R. H. Burris, 1951 ș.a.) sau prin adsorbție pe silica-gel, celit sau schimbători de ioni (S. M. Partridge, 1946; H. C. Hulme, 1951; T. Bryant și B. T. Overell, 1951; E. F. Phares și colab., 1952 ș.a.). Metoda cromatografică poate servi și la determinarea cantitativă a acizilor organici.

Dozarea acizilor organici se mai face prin metode gravimetrice (ca săruri greu solubile), titrimetrice sau oxidative, specifice pentru diferiții acizi.

IMPORTANȚA FIZIOLOGICA

Mulți acizi din această grupă sînt de mare importanță fiziologică prin participarea lor ca produși intermediari în metabolismul glucidelor, proteidelor și gliceridelor, constituind între altele verigi de legătură între metabolismul celor trei grupe fundamentale de substanțe. Unii acizi, cum sînt acizii fumaric, succinic, malic, oxalil-acetic, participă ca donori și

acceptori de hidrogen la procesul de respirație. După A. Oparin (1907, 1921) acidul clorogenic are rolul unui transmitător de oxigen în procesul de respirație al plantelor.

IMPORTANȚĂ PRACTICĂ

Unii acizi organici din această grupă găsesc largi aplicații practice. Acidul oxalic este folosit în vopsitoria textilă, ca înlocuitor al acidului sulfuric în fabricarea dextrinelor, ca decolorant, ca reactiv de precipitare și separare a pământurilor rare în industriile care utilizează aceste elemente, în industria pielăriei, a mătăsii artificiale, în tipografie etc. Dintre sărurile acidului oxalic sînt folosite oxalatul neutru de K ca revelator, oxalatul acid de potasiu la îndepărtarea petelor de rugină și cerneală, oxalatul de amoniu în industria materiilor explozive, oxalatul de K și Ti în vopsitoriile de piele, oxalatul feric la prepararea hîrtilor albastre de copiat, oxalatul de calciu în chimia analitică etc.

Acidul lactic se utilizează în industria alimentară și în farmacie, lactatul de calciu în industria farmaceutică și ca praf de copt și lactații de Al, Fe, Cr, Sb și Sn la tăbăcitul pieilor și în vopsitorie.

Acidul tartric găsește aplicații în industria alimentară, în farmaceutică, în vopsitorie și în tipografii. Tartratul acid de potasiu se utilizează ca mordant în industria textilă, ca praf de copt și la fabricarea acidului tartric. Tartratul de sodiu și potasiu (sarea Seignette) este folosită în diferite industrii și ca reactiv în laborator și tartratul de potasiu și antimonil (emetic) în vopsitoria textilă și ca vomitiv în medicină.

Acidul citric este utilizat în industria alimentară și ca mordant în vopsitorie și tipografie.

Mulți acizi din această grupă și derivați ai lor sînt folosiți în sinteze organice în laborator și industrie.

Capitolul V

LIGNINE

Ligninele sînt substanțe care însoțesc aproape întotdeauna celuloza în diferitele organe ale plantei, ocupînd după celuloză locul al doilea în scara reprezentării cantitative a substanțelor organice din regnul vegetal.

Prezența ligninelor în țesuturile lemnoase ale plantelor a fost semnalată mai întîi de A. Payen (1840), care le-a numit materii incrustante (matière incrustante). Mai tîrziu ele au fost numite lignine (E. Schulze, 1856).

Asocierea intimă a ligninelor cu celuloza și alte substanțe a constituit o piedică în izolarea lor în stare nealterată și în stabilirea structurii lor, care nu a progresat decît încet. Cu toate că metodele moderne de cercetare au permis elucidarea multor probleme legate de constituția ligninelor, cunoașterea structurii lor exacte continuă să formeze o preocupare a fitochimiei zilelor noastre.

STRUCTURĂ CHIMICĂ GENERALĂ

Ligninele sînt substanțe ternare, formate din C, H și O, de natură aromatică, cu macromolecule tridimensionale. Caracteristic este prezența în moleculă a grupărilor metoxil și hidroxil.

Substanțele de bază în construcția ligninelor sînt alcoolii aromatici, care derivă de la fenilpropan, cum este de exemplu alcoolul coniferilic. Prin condensarea acestor alcooli iau naștere moleculele de dimensiuni mai mari ale ligninelor.

Ligninele izolate din diferitele plante nu au structură identică, natura și cantitatea unităților structurale participante fiind mai mult sau mai puțin diferite. De aceea denumirea de lignine este mai adecvată decît cea de lignină.

Deoarece ligninele suferă alterări în decursul izolării se face distincție între lignine native sau genuine și lignine izolate. După natura reactivilor

sau a metodelor folosite la obținere, ligninele izolate poartă denumiri diferite ca aci-lignine, dioxan-lignine, cuproxam-lignine, alcali-lignine, lignine „native” etc.

Au fost efectuate numeroase studii cu privire la comportările fizico-chimice ale acestor lignine (D. A. I. Gorin, 1962).

PROPRIETĂȚI FIZICE

Din cauza dificultăților de izolare a ligninelor, unele din proprietățile fizice ale ligninelor native nu pot fi precizate. Ligninele native sînt substanțe amorse, care nu prezintă puncte de topire nete ci topesc în general în intervalul dintre 135 și 145°C. Masa principală a ligninelor este insolubilă în apă, acizi și alcalii diluate, cît și în solvenți organici la rece. Majoritatea ligninelor native conțin fracțiuni mici mai ușor solubile în reactivii arătați, reprezentînd cam 1—2% din masa totală. Fracțiuni mai ușor solubile sînt cunoscute sub denumirea de lignine Brauns.

Acizii minerali tari, ca H_2SO_4 și HCl , de concentrație mare, dizolvă ligninele. La diluarea acestor soluții ligninele precipită sub formă de flocoane, de culoare brună. La încălzire mai îndelungată cu alcalii ligninele native trec în soluție, de unde pot fi precipitate prin acidulare. Tratate timp mai îndelungat la cald cu solvenți organici, ca alcool, dioxan, glicol, fenol etc., în prezența unor cantități mici de HCl sau $FeCl_3$, ligninele native trec de asemenea în soluție. Acidul formic concentrat, cald, este încă un agent de solubilizare a ligninelor native. În sfîrșit, anumiți reactivi transformă ligninele native în derivați solubili, după cum este arătat la comportările chimice ale ligninelor.

În prezență de apă fierbinte ligninele sînt termoplastice.

Soluțiile ligninelor „native” prezintă spectre în ultraviolet caracteristice, cu un maxim la 280 $m\mu$ (fig. 15). Curbele de absorbție în ultraviolet ale ligninelor complet metilate (v. p. 461) prezintă încă un maxim la 310 $m\mu$ (R. O. Herzog și A. Hillmer, 1927; R. E. Glading, 1940; F. F. Nord și colab., 1950—1952). În figura 15 sînt redată curbele de absorbție în ultraviolet ale cîtorva lignine native. S-au determinat la diferite preparate de lignine și spectrele de reflecție în ultraviolet (W. Lautsch și colab., 1953).

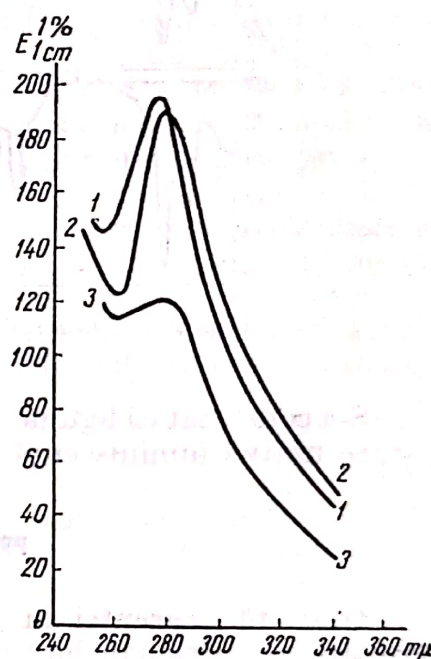


Fig. 15. — Curbele de absorbție în UV ale unor lignine native.

1 — Din stejar; 2 — din pin; 3 — din mesteacăn.

Spectrele în infraroșu ale ligninelor „native” sînt asemănătoare cu cele ale ligninelor izolate cu ajutorul reactivilor energici. În figura 16 sînt prezentate spectrele în infraroșu ale ligninelor „native” din stejar și acer (E. J. Jones, 1949; F. F. Nord și colab., 1950). Din analiza spectrelor în IR ale ligninelor din diferite conifere, rezultă că structura acestor lignine nu este identică (H. L. Hergert, 1960).

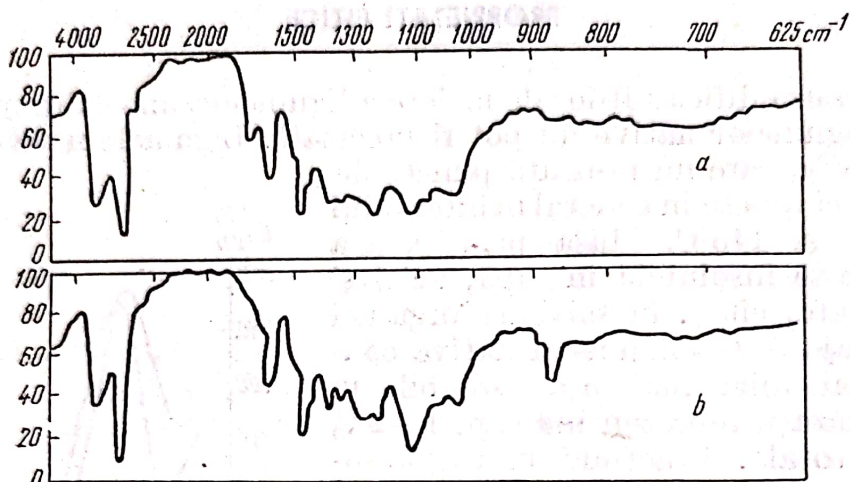


Fig. 16. — Curbele de absorbție în IR ale unor lignine native din stejar (a) și din acer (b).

S-a constatat că ligninele din tulpinile și capsulele de bumbac prezintă în stare nativă luminiscentă (Ss. N. Vilkova, 1959).

PROPRIETAȚI CHIMICE

Datorită prezenței în unitățile structurale a nucleelor aromatice, a grupărilor funcționale hidroxilice alcoolice și fenolice, a grupărilor metoxil și probabil și a unor duble legături etilenice, cât și a caracterului macromolecular, ligninele dau numeroase și variate reacții cu reactivi anorganici și organici, dintre care principalele sînt următoarele:

Cu halogenii ligninele dau reacții de substituție și poate și de adiție. Prin tratare cu brom se obține un derivat cu 55% Br.

Hidrogenarea ligninelor în prezență de catalizatori și sub presiune duce la formarea unui amestec complicat de substanțe gazoase, lichide și gudroane.

Acizii minerali tari nu produc hidroliza ligninelor, ci cel mult o scindare a grupărilor metoxil.

Prin topirea ligninelor cu hidroxizi alcalini se obțin fenoli și acizi fenolici, printre care predomină pirocatechina și acidul pirocatehic (V. P. Sumarokov, 1948).

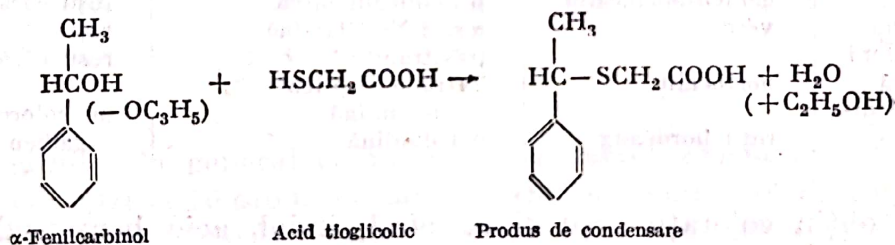
La încălzire cu sulfiți acizi ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, ligninele se transformă în derivați de constituție încă incomplet lămurită, numiți *acizi lignosulfonici*. Se admite că în această reacție

ar avea loc o adiție a acidului sulfuros la duble legături sau o adiție în urma deschiderii ciclurilor benzopiranică sau benzofuranică din macromoleculele ligninelor izolate, analog reacției cu acidul tioglicolic arătată mai jos (P. K. Klason, 1817; W. Fuchs, 1939; E. Hägglund și J. Holmberg, 1939; M. G. Eliasberg, 1950).

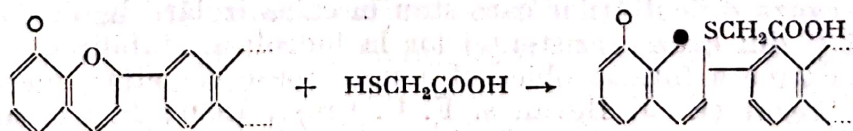
Sub acțiunea oxidanților în mediu neutru, acid sau alcalin ligninele sînt transformate într-un amestec de acizi alifatici, cum sînt acizii formic, acetic, oxalic, succinic, fumaric și acizi aromatici, cum sînt acizii benzoic, ftalic, izoftalic, hemimelitic și benzopentacarboxilic (V. M. Nichitin, 1951). Oxidarea foarte blîndă în mediul alcalin duce la formarea de acizi humici.

Datorită grupărilor fenolice, ligninele reacționează cu agenți acetilanți dînd acetilderivați. Cu agenți metilanți, cum sînt diazometanul și sulfatul de metil, se obțin lignine metilate. În ligninele complet metilate conținutul în grupări OCH_3 crește pînă la 26–36% (M. Phillips și M. J. Goss, 1934; M. A. Buchanan și colab., 1949; G. de Stevens și F. F. Nord, 1953). Din diferența dintre conținutul în grupări metoxil după și înainte de metilare, se poate calcula numărul grupărilor hidroxilice prezente în lignina cercetată.

O reacție importantă și mult studiată pe care o dau ligninele este reacția cu acidul tioglicolic, care duce la formarea unor produși solubili, de structură de asemenea încă nesigură. Reacția s-ar putea datora unor condensări cu participarea grupărilor carbinolice sau eterice, prin analogie cu reacția pe care o dau α -fenilcarbinolul și eterul etilic al acestuia cu acidul tioglicolic (B. Holmberg, 1940)



Dacă se admite că macromoleculele ligninelor izolate sînt formate din sisteme benzopiranică sau benzofuranică condensate (v. structura ligninei), reacția ar putea decurge prin deschiderea heterociclului (F. E. Brauns, 1939; H. Erdtman, 1941)



Reacția cu acid tioglicolic a fost folosită pentru izolarea ligninelor din plante sub formă de derivați numiți acizi lignotioglicolici (B. Holmberg, 1930–1940; F. E. Brauns și M. A. Buchanan, 1946; G. de Stevens și F. F. Nord, 1953).

Ligninele dau câteva reacții de culoare caracteristice (F. F. Runge, 1834; E. Grandmougin, 1906; W. G. Campbell și colab., 1937—1939; J. C. Perv, 1951). Țesuturile vegetale care conțin lignine se colorează în roșu-violet când sînt tratate cu o soluție clorhidrică de floroglucină. Cu alți fenoli se obțin diferite alte colorații, după cum urmează :

Reacții de culoare a Țesuturilor lemnoase cu fenoli

Anetol	galben-verzui	α -Naftol	albastru-verzui
Anisol	galben-verzui	Orcină	roșu închis sau violet
Cresol	verzui	Pirocatechină	verde-albăstrui
Fenol	verde-albăstrui	Pirogalol	albastru-verzui
Floroglucină	roșu-violet	Resorcină	violet-albăstrui
Guajacol	galben-verzui spre violet		

La tratarea Țesuturilor lemnoase cu amine aromatice se obțin colorații galbene pînă la roșii. În cazul aminelor primare se formează probabil produși de condensare de tipul bazelor Schiff, datorită grupărilor aldehidice libere din materialul tratat. Nu se cunoaște cu certitudine dacă grupările aldehidice aparțin ligninelor sau unor substanțe cu greutate moleculară mai mică asociate intim cu ligninele. Colorațiile obținute cu unele amine sînt următoarele :

Reacții de culoare a Țesuturilor lemnoase cu amine

Anilină	galben-portocaliu	m-Fenilendiamină	galben
Benzidină	galben-portocaliu	p-Fenilendiamină	roșu cărămiziu
Difenilamină	verde	α și β -Naftilamină	roșu
Dimetil-m-fenilendiamină	portocaliu	p-Nitranilină	roșu cărămiziu
Dimetil-p-fenilendiamină	roșu bordeaux	Tetrametil-p-fenilendiamină	nu colorează
		p-Toluidină	galben

Se obțin colorații roșii și cu pirol, indol, acid benzensulfonic în Na_2CO_3 și prin tratare succesivă a Țesuturilor lemnoase cu KMnO_4 , HCl diluat și NH_3 (C. Măule, 1900; P. D. Sharma, 1922).

CONSTITUȚIA LIGNINELOR NATIVE

Din cauza dificultăților care stau în calea izolării ligninelor în stare nealterată și din cauza rezistenței lor la hidroliză, stabilirea constituției ligninelor native a format obiectul a numeroase cercetări, începute încă în secolul trecut (E. J. Bevan și F. C. Cross, 1880; P. Klasson, 1897). Problema structurii exacte a ligninelor native se găsește și astăzi încă în faza de ipoteză.

S-au obținut numeroase informații asupra constituției ligninelor din comportările chimice arătate mai sus și îndeosebi din cercetarea produșilor degradării oxidative.

Pentru compoziția centesimală a diferitelor preparate de lignine s-au găsit valori variind în următoarele limite : C 38—66 %, H 5—6,5 %, O 29,5—30,5 %. Ligninele sînt astfel mai bogate în carbon și mai sărace în oxigen decît celuloza, ceea ce se datorește structurii lor aromatice.

Ligninele native conțin grupări metoxilice și hidroxilice de natură alcoolică și poate și fenolică. Pentru conținutul în grupări metoxilice s-au găsit valori între 14,5 și 21 %. Se pare că valorile obținute în cercetări mai vechi (B. Holmberg, 1930) în care s-a găsit la ligninele din conifere un conținut în $-\text{OCH}_3$ de 15 % și la ligninele de foioase un conținut de 20—21 %, sînt cel puțin pentru ligninele din foioase prea ridicate. În cercetări mai noi executate cu lignine izolate în condiții foarte blinde, numite lignine „native”, s-a găsit compoziția arătată în tabela 56 (F. F. Nord și colab., 1950—1952).

Tabela 56
Compoziția unor lignine „native”

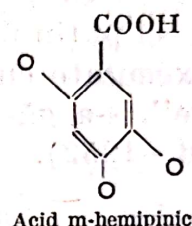
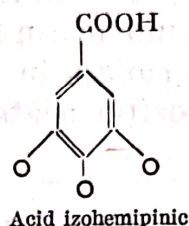
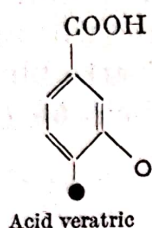
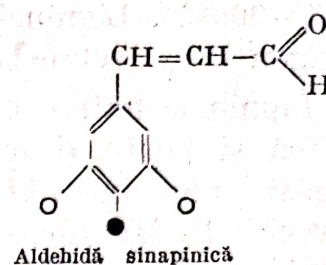
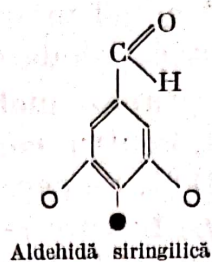
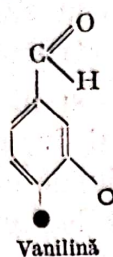
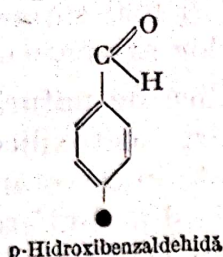
%	Lignine din				
	pin	stejar	mesteacăn	acer	trestie de zahăr (bagasse)
C	64,0	58,6	61,4	61,0	61,5
H	6,3	5,3	5,5	5,6	5,9
OCH_3	14,5	14,8	14,9	17,4	15,3

Se admite în general că în ligninele native există cîte o grupare $-\text{OCH}_3$ și $-\text{OH}$ la 10 atomi de carbon. Deosebiri în conținutul în grupări $-\text{OCH}_3$ constatate la lignine de origine diferită sînt atribuite participării în moleculă în cantitate mai mare sau mai mică a unităților structurale care conțin două grupări $-\text{OCH}_3$, cum este alcoolul sinapinic.

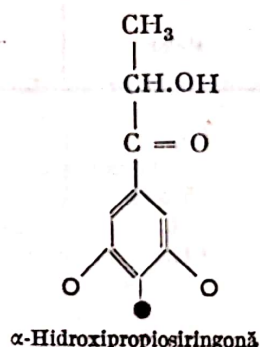
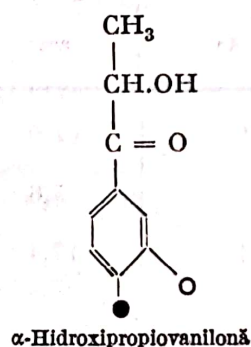
Se pare că ligninele native conțin puține duble legături etilenice, după unele indicații 1 dublă legătură la 70 sau 80 atomi de carbon. Preparatele de lignine, numite alcali-lignine (v. p. 470) conțin probabil și un număr restrîns de grupări carboxilice (V. M. Nichitin, 1951).

Cu privire la unitățile structurale ale ligninelor s-au putut trage concluzii din numeroasele cercetări asupra produșilor de degradare oxidativă, executate în variate condiții experimentale (K. Freudenberg și colab., 1936—1939; N. I. Nichitin și colab., 1950; H. Richtzenhain, 1950; J. E. Stone și colab., 1951; D. E. Read și C. B. Purves, 1952; G. de Stevens și F. F. Nord, 1952/53). Principalele substanțe obținute prin degradări oxidative mai puțin avansate sînt : p-hidroxibenzaldehida,

vanilina, aldehida siringică, aldehida sinapinică, acizii veratric, izohemipinic și m-hemipinic

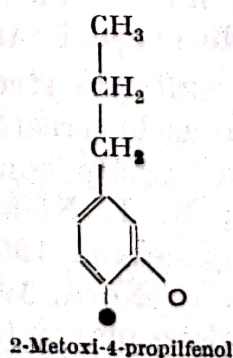
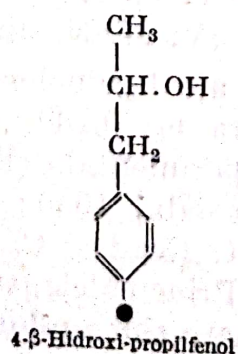


Din ligninele izolate din pin și acer au putut fi obținute prin reacții de degradare menajată α -hidroxipropiovanilona (A. B. Cramer și colab., 1939) și α -hidroxipropiosiringona (M. J. Hunter și colab., 1938)

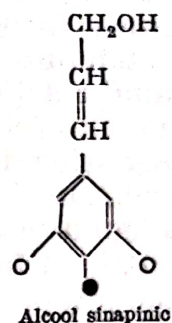
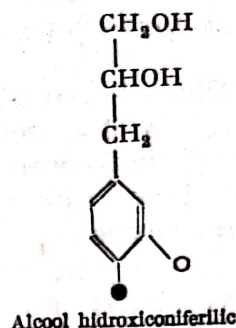
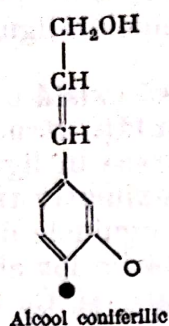


Printre produșii de degradare ai ligninelor din tulpinile de bambus au fost găsite aldehida siringică, vanilina, p-hidroxibenzaldehida și acidul siringic (T. Higuchi, 1958).

Prin tratarea ligninelor din conifere cu sodiu metallic în amoniac lichid s-au obținut ca principali produși de degradare 4- β -hidroxipropilfenol și 2-metoxi-4-propilfenol, alături de cantități mici de alți produși cu caracter aromatic (N. N. Sorîghina, 1949/50).

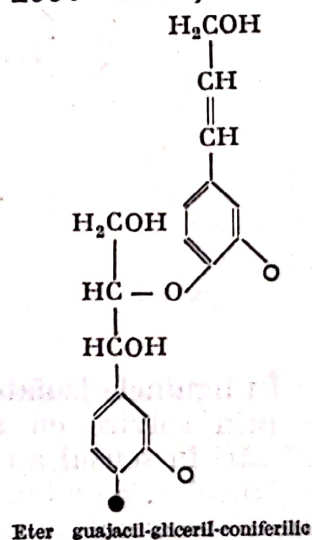
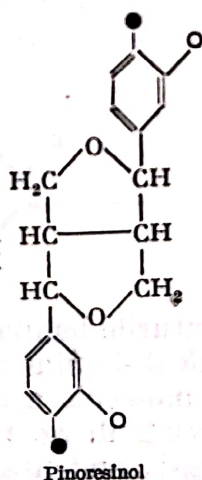
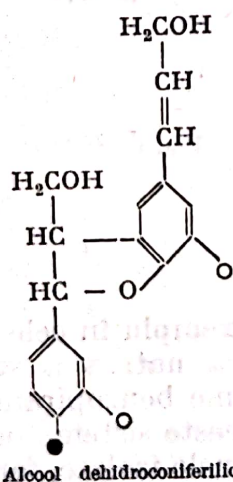


Din rezultatele obținute în aceste degradări, majoritatea cercetătorilor au tras concluzia că unitățile structurale primare ale ligninelor native ar fi alcoolii coniferilic, alcoolul hidroxiconiferilic și alcoolul sinapinic



Alcoolul sinapinic se găsește în ligninele foioaselor în cantitate mult mai mare decât în ligninele coniferelor.

Unitățile structurale primare, alcool coniferilic, hidroxiconiferilic și sinapinic apar în țesuturile care înconjură cambiul sub formă de glicozizi, din care sînt eliberați prin hidroliză enzimatică. Prin reacții de condensare s-ar forma apoi din unitățile structurale primare unități structurale secundare, cum sînt alcoolul dehidroconiferilic, pinoresinolul și eterul guajacil-gliceril-coniferilic (K. Freudenberg, 1950—1955)



Aceste substanțe au putut fi obținute din alcoolul coniferilic prin sinteză enzimatică, cu ajutorul fenol-dehidrazei izolate din ciuperci. Reacția de condensare enzimatică a alcoolului coniferilic poate continua pînă la apariția unor produși amorfi, macromoleculari, cu proprietăți foarte asemănătoare cu cele ale ligninelor native din conifere. Aceasta este considerată ca o dovadă că alcoolul coniferilic este o unitate structurală a ligninelor din conifere.

Pentru existența unor unități structurale cu caracter de dimer pledează de asemenea izolarea din ligninele de lemn moale a unui produs de oxidare a alcoolului hidroxiconiferilic în care gruparea alcoolică

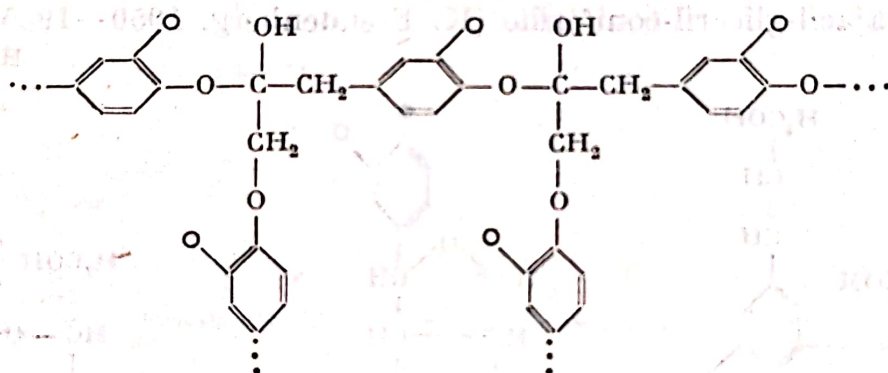
secundară a acestuia este înlocuită cu o grupare cetonică (K. Lundquist, 1962).

Unitățile structurale primare și secundare prezintă spectre în ultraviolet asemănătoare cu cele ale ligninelor „native”, ceea ce este considerat ca o confirmare a participării lor la construcția moleculelor ligninelor (E. Adler și K. Lundquist, 1963).

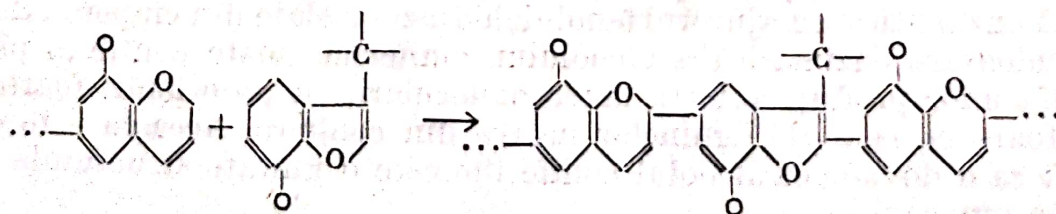
Din studiul reacțiilor de metilare s-a constatat că există o deosebire în privința participării cantitative a diferitelor unități structurale la construcția ligninelor din conifere și din foioase, deoarece în ligninele din foioase numărul grupărilor fenolice libere este de aproximativ trei ori mai mare decât la ligninele din conifere. Deosebirile între ligninele de conifere și cele din foioase au fost confirmate și prin comportările lor electroforetice și cromatografice (A. Bailey, 1949; M. Granath și C. Schuerch, 1953; W. J. Schubert și F. F. Nord, 1955).

Cu privire la structura macromoleculelor ligninelor native s-au propus o serie de formulări, cea mai probabilă, care se sprijină pe cele mai numeroase date experimentale, fiind cea dată de N. N. Sorîghina (1947—1950), în care se admite că unitățile structurale sînt legate între ele prin

legături >C-O-C- , conform schemei

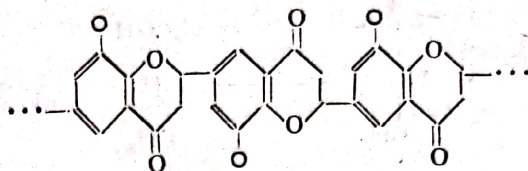


În ligninele izolate din țesuturile lemnoase, de exemplu în cele obținute prin solvire cu alcalii (alcali-lignine), structura nativă a suferit modificări în sensul apariției în moleculă a unor sisteme benzopiranice și benzofuranice. Se admite (K. Freudenberg, 1938) că aceste sisteme benzopiranice și benzofuranice s-ar găsi condensate în ligninele izolate, formîndu-se conform reacției :

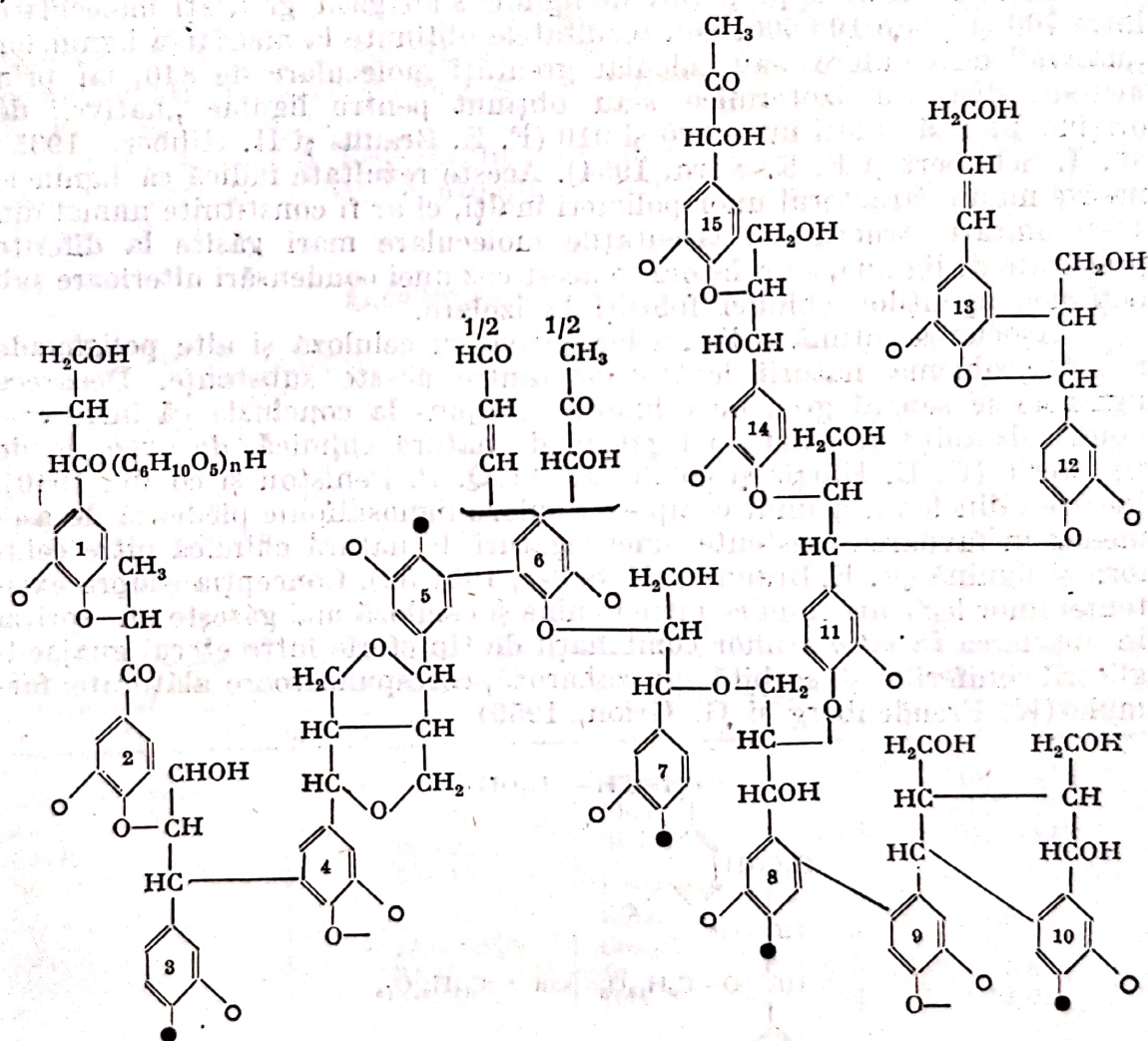


S-a căutat să se argumenteze existența nucleelor benzopiranice în ligninele izolate și chiar în cele native prin obținerea pe cale sintetică din

acetatul de vanilină a unor produși macromoleculari cu următoarea structură probabilă (G. Roussel, 1932)

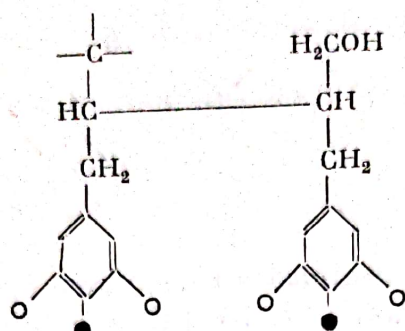


Mai recent a fost propusă următoarea schemă de construcție a moleculei de lignină formată din 15 unități coniferilice (K. Freudenberg și G. S. Sidhu, 1961)



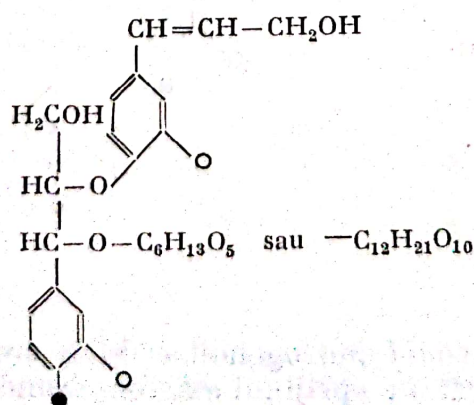
Prin aplicarea metodei hidrogenolizei și a cromatografiei în fază gazoasă s-au adus dovezi în sprijinul existenței unor legături β , β -C—O

între unitățile structurale ale ligninelor, în sensul formulei următoare (C. J. Coscia și colab., 1961)



Pentru diferitele preparate de lignine s-au găsit greutatea moleculară între 700 și peste 100 000. Din rezultatele obținute la metilarea ligninelor „native” de conifere s-au calculat greutatea moleculară de 840, iar prin metoda distilării izotermice s-au obținut pentru lignine „native” de origine diferită valori între 690 și 910 (F. E. Brauns și H. Hibbert, 1935; W. J. Schubert și F. F. Nörd, 1954). Aceste rezultate indică că ligninele native nu au caracterul unor polimeri înalți, ci ar fi constituite numai din 4–6 unități structurale. Greutățile moleculare mari găsite la diferite preparate de lignine, s-ar datora în acest caz unei condensări ulterioare sub acțiunea agenților chimici folosiți la izolare.

Asocierea intimă a ligninelor native cu celuloza și alte poliglucide ridică problema naturii legăturilor dintre aceste substanțe. Deoarece ligninele se separă greu de celuloză s-a ajuns la concluzia că între cele două substanțe ar exista o legătură de natură chimică, de exemplu de tip eteric (E. E. Harris și colab., 1934; Q. P. Peniston și colab., 1940). Izolarea din lemn a unui complex celulozo-lignosulfonic pledează de asemenea în favoarea existenței unei legături de natură chimică între celuloză și lignină (F. E. Brauns și H. Seiler, 1951/52). Concepția asupra existenței unor legături chimice între lignine și celuloză mai găsește un sprijin în obținerea *in vitro* a unor combinații de tip eteric între eterul guajacil-gliceril-coniferilic și sorbită sau zaharoză, corespunzătoare alăturărilor formule (K. Freudenberg și G. Grion, 1959)



Prin cercetări spectroscopice în IR s-au obținut, recent indicații asupra existenței unor legături de tip acetalic sau semiacetalic între grupări carbonilice ale ligninelor și grupări hidroxilice ale poliglucidelor (H. J. Bolker, 1963).

Studiul diagramelor Röntgen ale unor țesuturi lemnoase și al celulozei pure izolate din acestea au arătat însă o identitate aproape perfectă a diagramelor, ceea ce ar putea constitui o indicație că celuloza nu se găsește legată chimic, ci numai fizic, de substanțele cu care se găsește asociată (R. O. Herzog și W. Janke, 1920). Alte argumente care pledează pentru o asociere fizică între lignine și celuloză sînt aduse de micrografiile electronice ale țesuturilor lemnoase înainte și după îndepărtarea ligninei, care indică că celuloza nu a suferit alterări (K. Mühlethaler, 1949), cît și de posibilitatea de a separa prin mijloace mecanice blînde cea mai mare parte a ligninei din țesuturile lemnoase (A. Björkman, 1956).

În stadiul actual al cunoștințelor noastre pare mai probabil că în țesuturile lemnoase ale plantelor există între lignine și celuloză o legătură de natură atît fizică, cît și chimică (L. P. Jerebov și N. N. Sorîghina, 1948; K. Freudenberg, 1954).

Din eugenol a fost obținut *in vitro* un produs numit eugenolligină, cu proprietăți asemănătoare cu cele ale ligninelor naturale (D. E. Bland, 1961).

RĂSPÎNDIRE ÎN REGNUL VEGETAL

Cu cîteva excepții, ligninele întrepătrund în țesuturile vegetale în cantitate mai mare sau mai mică fibrele de celuloză. În țesuturile lemnoase ligninele nu sînt uniform distribuite. Sînt bogate în lignine îndeosebi membranele celulare din pereții vaselor lemnoase și din țesuturile mecanice.

În tabela 57 este dat conținutul în lignine al lemnului de conifere și foioase și al unor fibre textile.

Tabela 57

Conținutul în lignine al lemnului de conifere și foioase și al unor fibre textile

Materialul vegetal	Lignine % în material uscat	Materialul vegetal	Lignine % în material uscat
<i>Lemn de conifere</i>		Mesteacăn	19,6—22,2
Brad	25—30	Plop	18,2—20,3
Molift	28—28,5	Stejar	27,3—29,4
Pin	26—29	<i>Fibre textile</i>	
<i>Lemn de foioase</i>		Bumbac	0
Anin	24,3—26,5	Cîneapă	1,4
Arțar	24,1	În	0,8
Fag	21—24,5	Iută	19,0

Conținutul paielor de *Gramineae* în lignine variază în limite largi și este greu de determinat mai precis, din cauza numeroaselor substanțe însoțitoare.

Majoritatea talofitelor sînt foarte sărace sau nu conțin de loc lignine. Numai în *Polyporus fomentarius*, *Marchantia polymorpha*, *Polytrichum commune* și *Equisetum arvense* și *palustre* s-au găsit cantități mai mari de substanțe de tipul ligninelor (B. Holmberg, 1934).

IDENTIFICAREA, IZOLAREA ȘI DOZAREA LIGNINELOR

Identificarea ligninelor în țesuturi vegetale se face prin reacțiile de culoare arătate mai sus la comportările chimice ale ligninelor. În acest scop țesuturile sînt mai întîi tratate cu solvenți organici, ca etanol sau acetonă, apoi cu apa și în sfîrșit cu reactivul de culoare.

Izolarea ligninelor din lemn se poate realiza prin două metode principial distincte :

a) solubilizarea celulozei și a altor poliglucide și substanțe însoțitoare, reziduul rămas fiind format din lignine.

b) solubilizarea ligninelor și precipitarea lor din soluție.

În ambele cazuri lemnul se tratează mai întîi cu solvenți organici ca benzen, etanol, eter sau cu amestec de solvenți, pentru a îndepărta, rășini, ceruri, acizi organici și alte substanțe.

Reactivii cei mai frecvent utilizați pentru solubilizarea celulozei și a altor poliglucide sînt acidul sulfuric (F. Schulze, 1857 ; P. Klason, 1923 ; E. C. Scherrard și E. E. Harris, 1932), acidul clorhidric (R. Willstätter și L. Zechmeister, 1913 ; L. Kalb și Th. Lieser, 1928), acidul fluorhidric (K. Freudenhagen și G. Cadenbach, 1933) și acidul periodic (W. J. Wald și colab., 1947 ; J. M. Pepper și P. D. S. Wood, 1962). Ligninele rămase nesolvite poartă denumirea de **aci-lignine**.

În condiții mai blînde se pot solubiliza poliglucidele prin tratare succesivă a lemnului cu soluții diluate (5%) de hidroxizi alcalini, acid clorhidric diluat la fierbere și soluție amoniacală de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ligninele rămase nesolvite au fost numite **cuproxam-lignine** (K. Freudenberg și colab., 1928/29, 1935).

Celuloza poate fi îndepărtată din lemn și pe cale biologică, prin acțiunea microorganismelor ce descompun celuloza. Ligninele sînt în general greu atacate de microorganisme. Există însă și microorganisme care degradează ligninele mai ușor decît poliglucidele (E. Hågglund, 1951 ; F. E. Brauns, 1952).

Pentru solubilizarea ligninelor cu păstrarea nesolvită a celulozei lemnul se tratează cu soluții de alcalii la temperatura camerei sau la temperaturi ridicate, eventual sub presiune. Prin precipitarea ligninelor din soluțiile obținute cu acizi se obțin așa-numitele **alcali-lignine** (E. Beckmann și colab., 1923 ; Y. Hachihama și colab., 1934/35 ; H. B. Marshall și colab., 1935).

Ligninele mai pot fi solubilizate prin tratare cu sulfiți, metodă care se aplică și în industria celulozei. Se obțin leșiile sulfitice care conțin ligninele sub formă de acizi ligno-sulfonici. Solubilizarea ligninelor cu sulfiți este ușurată dacă lemnul este tratat mai întîi cu clor sau bioxid de

clor. Mai poate fi folosit pentru solubilizarea ligninelor acidul azotic în diferite concentrații și fenolul la temperaturi ridicate.

Prin metodele de mai sus se obțin lignine cu structură mai mult sau mai puțin modificată față de aceea a ligninelor native. Pentru izolarea ligninelor în stare „nativă” au fost propuse extrageri cu solvenți organici acidulați, ca de exemplu etanol sau dioxan acidulat cu HCl (J. Grüss, 1921; B. Holmberg, 1934, 1936; F. E. Brauns și H. Hibbert, 1935; K. Freudenberg, 1954), solubilizarea enzimatică a celulozei (F. F. Nord și colab., 1951) și separarea mecanică a ligninelor din lemnul fin măcinat (F. E. Brauns și H. Seiler, 1952; A. Björkmann, 1954, 1956).

Din *Populus canescens* au fost separate diferite fracțiuni de lignine native prin solubilizare în dioxan și precipitare fracționată cu benzen (J. Desmet, 1960).

Cea mai frecvent utilizată metodă pentru dozarea ligninelor este metoda gravimetrică directă, care constă în solubilizarea celulozei și altor substanțe însoțitoare cu H_2SO_4 66—75 % și cântărirea reziduului format, din care se scade apoi cenușa. Concentrația cea mai potrivită a acidului sulfuric se stabilește prin încercări preliminare (K. Freudenberg și Th. Ploetz, 1940). Metoda cu acid sulfuric se pretează și pentru microdeterminări (W. Stumpf și E. Wiensenberger, 1940).

Rezultate mai puțin satisfăcătoare se obțin la utilizarea acidului clorhidric ca agent solubilizant al celulozei.

Cu mai puțină precizie se poate aprecia conținutul în lignine prin metode indirecte, cum sînt stabilirea conținutului în grupări metoxil și calcularea cantității de lignină corespunzătoare sau distrugerea oxidativă a ligninei și stabilirea cantității de lignină prin diferență față de materialul inițial.

ROL FIZIOLOGIC

Ligninele apar în țesuturile vegetale după ce s-a format celuloza. Interpătrunzînd și învelind fibrele de celuloză, ligninele conferă membranelor celulare o soliditate mai mare. Membranele pierd prin lignificare din elasticitatea lor, se gonflează mai puțin în contact cu apa, dar rămîn totuși permeabile pentru sevă.

UTILIZARI PRACTICE

Mai recent ligninele au găsit o serie de aplicații practice.

Pentru fabricile de celuloză sulfit valorificarea ligninelor din soluțiile reziduale sulfitice (leșiile sulfitice) a constituit încă mai de mult o preocupare. Utilizarea cea mai bună ce se poate da acestor rezidii este folosirea lor ca înlocuitoare a taninurilor vegetale în industria de piele.

Ligninele reziduale de la industriile de zaharificare a celulozei din lemn, găsesc utilizare la fabricarea negrului de fum sau la prepararea unor materiale termoizolatoare.

Prin condensarea ligninelor cu fenol în mediu acid se obțin materii plastice (A. A. Berlin, 1950). Există de asemenea posibilitatea de a folosi ligninele ca material de umplere în industria cauciucului.

În lipsă de altă posibilitate de valorificare, ligninele sînt folosite drept combustibil.

ERGONI

În toate organismele vii, vegetale și animale, se găsesc în cantități mici sau foarte mici, compuși cu activitate biologică ridicată, care determină sau reglementează transformarea substanțelor componente principale și secundare sau declanșează diferite procese fiziologice. Pentru acești compuși, grupați în familii de substanțe, a fost acceptată denumirea de ergoni (H. v. Euler, 1938).

Încadrarea unor familii de substanțe cum sînt enzimele și vitaminele, porfirinele, acizii nucleici, substanțele de creștere, carotinoidele etc. în grupa ergonilor nu trebuie privită ca fiind rigidă. Se întîlnesc printre reprezentanții acestor familii unii care sînt lipsiți de activitate fiziologică mai ridicată, iar pe de altă parte manifestă acțiune de ergon unele substanțe care se încadrează în grupele componentilor energetici principali și componentilor secundari. În cele ce urmează au fost cuprinși în grupa ergonilor acele familii de produși vegetali care sînt constituite din substanțe în majoritatea lor cu acțiune fiziologică ridicată sau formînd unități structurale ale unor astfel de substanțe.

Trebuie menționat că manifestă acțiune de ergoni și numeroase bioelemente sub formă de cationi și anioni.

Capitolul VI

UREE, TIOUREE, UREIDE, PIRIMIDINE, PURINE ȘI PTERINE

Printre substanțele organice azotate din organismele vegetale joacă un rol fiziologic important o serie de derivați ai ureei. Se găsesc în plante și substanțe formal înrudite cu ureea și cu derivații ei, cum sînt pirimidinele, purinele și pterinele.

Ureea, care este un produs principal de dezasimilație al substanțelor azotate din organismul omului și al animalelor superioare, are un rol mai puțin important în metabolismul azotat al plantei. Pentru fitochimie interesează în primul rînd participarea unor derivați ai ureei, numiți ureide, la construcția nucleozizilor, nucleotidelor și a acizilor nucleici (v. p. 493) și numai în rîndul al doilea existența în plante, în stare liberă, a ureei și a unor substanțe înrudite cu ea și cu derivații ei.

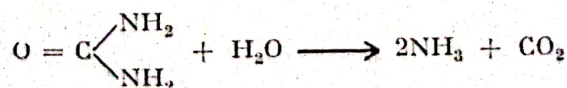
Unele ureide sînt, ca și ureea, încă de mult cunoscute ca produși de dezasimilație ai substanțelor azotate din organismul animal.

Ureea (carbamida, diamida acidului carbonic), $O=C\begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$, descoperită de Rouelle (1773) în urină, a cărei structură a fost lămurită de Prout (1818), a fost una din primele substanțe organice obținute prin sinteză de F. Wöhler (1828).

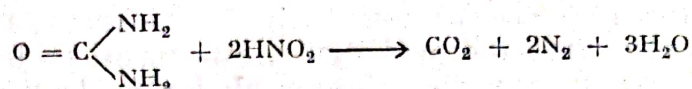
Ureea cristalizează în ace tetragonale, p.t. 132,7°C, ușor solubile în apă, mai puțin în etanol și greu solubile sau insolubile în alți solvenți organici.

Soluțiile apoase ale ureei sînt neutre față de turnesol, totuși ureea manifestă față de acizi un caracter slab bazic formînd săruri cu un echivalent de acid, ca de exemplu azotatul de uree, $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, greu solubil.

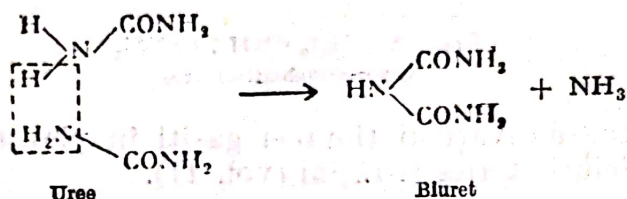
Prin fierberea soluțiilor ei apoase sau sub acțiunea acizilor și a bazelor, ureea este hidrolizată cu formare de amoniac și bioxid de carbon



Față de acidul azotos ureea se comportă ca și majoritatea amidelor dând bioxid de carbon, azot și apă.



Prin încălzire la temperaturi nu prea ridicate ureea trece în urma pierderii de amoniac în biuret (amida acidului alofanic, $\text{H}_2\text{N}.\text{CO}.\text{NH}.\text{COOH}$)



Tratat în soluție alcalină cu sulfat de cupru, biuretul dă o colorație roșie-violetă, numită reacția biuretelui, care poate servi la identificarea proteidelor (v. reacțiile de culoare date de proteide).

S-a crezut mai demult că ureea ar fi mult răspândită în plantele superioare, dar cercetări ulterioare au arătat că se formează din derivați ai ei în urma unor reacții de hidroliză enzimatică în timpul operațiilor de prelucrare a materialului vegetal. Astfel datele mai vechi și chiar mai noi (J. Reifer și J. Melville, 1949) asupra existenței ureei în plantele superioare se datoresc probabil hidrolizei unor aminoacizi ca arginina, canavanina și citrulina (M. Kitagawa și colab., 1929) și a acidului alantoic. Prin metode de cercetare mai moderne ureea nu a putut fi pusă în evidență în plantele superioare (A. Brunel, 1952). Trebuie însă menționat că a fost semnalată prezența ureazei (p. 699) în diferite organe ale plantelor superioare, ca de exemplu în frunzele de grâu (Y. P. Gupta și N. B. Das, 1959). Plantele se pot însă servi de uree ca sursă directă de azot, după cum au dovedit îndeosebi experiențele de stropirea frunzelor unor plante cu soluții de uree (E. G. Fisher și colab., 1948, 1950, 1952; D. R. Rodney, 1952).

Ureea se găsește însă cu certitudine în unele ciuperci, unde apare câteodată chiar în cantitate mai mare. Astfel în *Lycoperdon giganteum* ureea a fost găsită în cantitate de 3,5% din materia uscată (M. Bamberger și A. Landsiedl, 1903), iar în *Psalliota pratensis* în cantitate de 13% din materia uscată (N. N. Ivanov, 1923). Ureea este sintetizată de asemenea de o serie de bacterii (N. N. Ivanov și M. Smirnova, 1927).

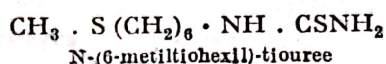
Tioureea, $\text{S}=\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, care se prezintă sub formă de cristale pris-

matice (p. t. 180°C), ce se izomerizează la încălzire în tiocianat de amoniu, NH_4SCN , a fost găsită în cazuri rare în unele plante, ca de exemplu în *Laburnum anagyroides* (G. Klein și E. Farkass, 1930; C. Wehmer și M. Hadders, 1933). În cantitate mai mare tioureea a fost găsită în frunzele de *Rubus saxatilis*, *Alochemilla vulgaris* și *Rhamnus catharicus*,

atacate de rugină (E. K. Ovcharov, 1937). S-a observat că tioureea este sintetizată de către microorganismele *Verticillium albo-atrum* și *Botrytis cinerea* în mediile de cultură care conțin săruri de amoniu sau asparagină, nu însă atunci când conțin nitrați (K. E. Ovcharov, 1938).

Fără să existe încă indicații sigure, este totuși probabil ca tioureea să existe în plante, în cazurile arătate, sub formă de tioureide, ceea ce justifică tratarea tioureei în prezentul capitol.

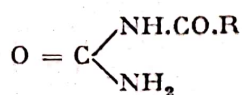
Din semințele de *Lesquerella lasiocarpa* a fost izolată prin folosirea cromatografiei pe hîrtie N-(6-metiltiohexil)-tioureea, cu p. t. 72–73°C (M. E. Daxenbichler și colab., 1961)



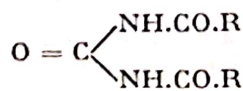
Asupra altor derivați ai tioureei găsiți în plante, v. compuși cu sulf, capitolul uleiuri eterice și rășini (vol. II).

UREIDE, PIRIMIDINE, PURINE

Prin ureide se înțeleg derivați ai ureei de tip amidic, care se obțin sintetic din uree și cloruri sau anhidride de acizi. Se disting două tipuri de ureide, aciclice și ciclice. Cele aciclice pot fi mono- sau diureide, corespunzătoare formulelor generale



Monoureidă (aciclică)

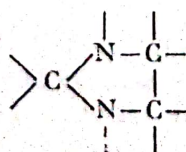


Diureidă (aciclică)

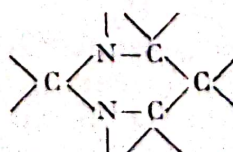
Ureidele aciclice sînt produși de sinteză care nu se găsesc în regnul vegetal.

Ureidele ciclice constituie o grupă de substanțe heterociclice azotate importante în primul rînd prin participarea lor la construcția nucleozizilor, nucleotidelor și acizilor nucleici. În unele plante apar și ureide ciclice libere în cantitate mai mare. Ele au, probabil, un rol în metabolismul azotat al acestor plante.

Ureide ciclice se obțin sintetic în reacția dintre uree și clorura unui acid bibazic. După cum participă la reacție clorura unui acid α - sau β -bibazic se formează ureide cu ciclul imidazolic (gloxalinic) sau pirimidinic

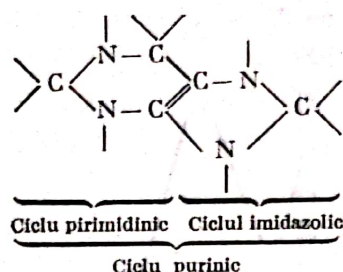


Ciclul imidazolic
(gloxalinic)



Ciclul pirimidinic

Din grupa ureidelor ciclice mai fac parte ureidele biciclice cu ciclul purinic, numite **purine**. Ciclul purinic poate fi considerat ca un biciclu rezultat din condensarea unui ciclului pirimidinic cu unul imidazolic



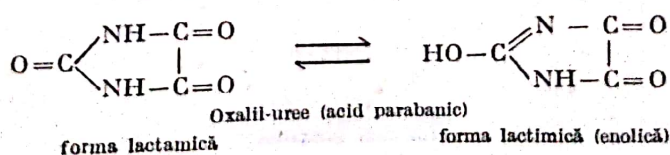
La construcția nucleozizilor, nucleotidelor și acizilor nucleici participă ureide cu ciclul pirimidinic și purinic, cât și pirimidine și purine formal înrudite cu acestea.

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE ALE UREIDELOR CICLICE, PIRIMIDINELOR ȘI PURINELOR

Ureidele ciclice sînt substanțe cristaline, în majoritatea cazurilor solubile în apă rece sau caldă, mai greu solubile sau insolubile în solvenți organici.

Ureidele prezintă spectre de absorbție caracteristice în ultraviolet care pot servi la identificare. Aceste spectre diferă în funcție de pH, datorită modificărilor care survin în structura moleculei. În figura 17 sînt date spectrele de absorbție în ultraviolet ale unor ureide, pirimidine și purine, cu importanță fiziologică mai mare, cum sînt citozina, timina și uracilul, cu ciclul pirimidinic și adenina, guanina, hipoxantina și xantina cu ciclul purinic.

Ureidele ciclice au în general caracter amfoter. Grupările NH determină caracterul bazic, datorită căruia ureidele sînt capabile de a forma combinații de tip salin cu acizii. Din cauza posibilității de a reacționa sub formă tautomeră care prezintă grupări hidroxilice enolice, ureidele ciclice manifestă și caracter acid, dînd săruri cu baze. Tautomeria unei ureide ciclice se poate reprezenta de exemplu în cazul unei ureide cu ciclul imidazolic cum este oxalil-ureea, numită și acid parabanic, precum urmează (tautomerie lactam-lactimică)



Caracterul bazic al unei ureide ciclice respectiv al unei pirimidine și purine este mult sporit atunci când se găsește grefat pe heterociclu o grupare $-\text{NH}_2$.

În reacțiile chimice ureidele ciclice manifestă caracter aromatic.

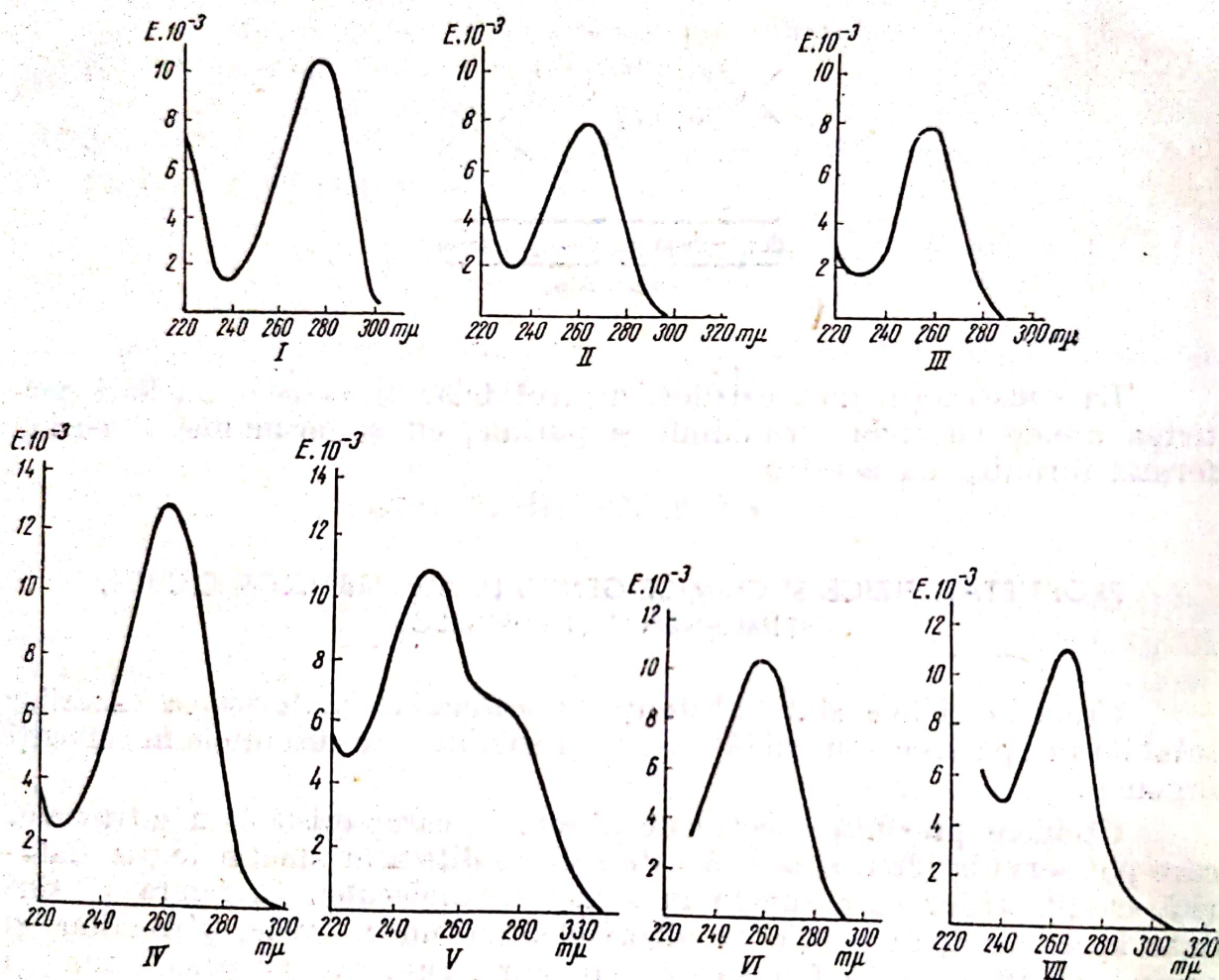
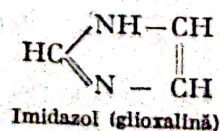


Fig. 17. — Curbele de absorbție în UV ale citozinei (I), timinei (II), uracilului (III), adeninei (IV), guaninei (V), hipoxantinei (VI), xantinei (VII).

Majoritatea ureidelor ciclice, pirimidinelor și purinelor dau precipitate greu solubile cu săruri de Ag, Cu, Hg etc., de asemenea cu acizii fosfotungstic și picric.

UREIDE CICLICE, PIRIMIDINE ȘI PURINE ÎNTÂLNITE ÎN REGNUL VEGETAL

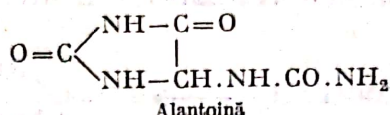
Ureide cu ciclu imidazolic (glioaxalinic). Ureidele cu ciclu imidazolic (glioaxalinic) pot fi considerate ca derivând de la imidazol (glioaxalină)



Sintetic se obțin ureide cu nucleu imidazolic din uree prin tratare cu clorurile unor acizi α -bibazici.

În regnul vegetal se întâlnesc două ureide aparținând acestei grupe, alantoina și hidantoina. Mai apare în unele organe vegetale un derivat al alantoiniei, acidul alantoic.

Alantoina este de mult cunoscută, fiind descoperită de Vauquelin (1790) în lichidul amniotic al vacilor:



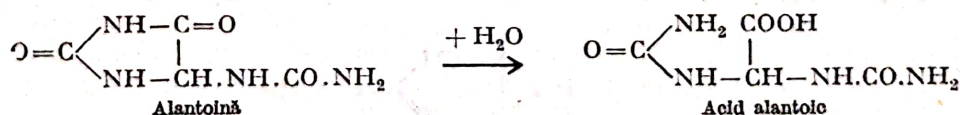
Alantoina formează cristale mici prismatice (p. descomp. 238—240°C), puțin solubile în apă rece, mai solubile în apă caldă și în alcool la cald. Soluțiile apoase prezintă reacție neutră. În soluții alcaline alantoina este ușor solubilă.

În regnul vegetal alantoina a fost găsită mai întâi în mugurii de *Platanus orientalis* în cantitate de 0,5—1,0% din materia uscată și în unele *Aceraceae* (E. Schulze și colab., 1881, 1885). Mai târziu prezența alantoiniei a fost semnalată în numeroase alte plante și anume în cantitate mai mare în sfecla de zahăr și semințele multor plante, între 20 mg până la câteva grame la kg materie uscată (S. Tonzig, 1933; A. Winterstein și F. Somió, 1933), în *Phaseolus mungo* și *Dolichos sinensis* (R. Fosse și colab., 1926—1931), în frunzele de *Corylus avellana* (L. Scroux, 1937), în *Acer negundo* (R. Echevin și colab., 1940). În plantulele de secară a fost găsită alantoină în cantitate de 0,028% (A. J. Ihde și H. A. Schuette, 1941).

Se pare că în plante se găsește în primul rînd (+)-alantoină, $[\alpha]_D +92^\circ$, care se racemizează foarte ușor în mediu alcalin și mai încet în mediu acid (R. Fosse și colab., 1934).

Alantoina se poate obține prin oxidarea acidului uric cu KMnO_4 în mediu alcalin (W. W. Hartmann și colab., 1933).

Sub acțiunea prelungită a alcaliilor la rece alantoina este hidrolizată, cu formare de acid alantoic (acid diureido-acetic)



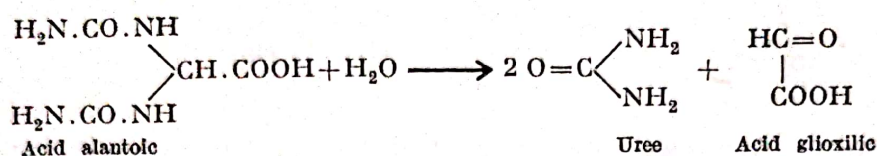
Acidul alantoic este puțin solubil în apă rece și în solvenți organici. Formează cristale aciculare care se descompun la 165°C.

Acidul alantoic se găsește în cantitate mică în semințele unor plante, îndeosebi în cele de leguminoase (R. Fosse, 1926). Cantitatea de acid alantoic sporește repede în decursul germinației, de exemplu în cazul semințelor de *Trifolium sativum* și de *Melilotus officinalis*, de la 100 mg la valori de circa 1 g la 100 g substanță uscată (R. Fosse și colab., 1933). În părțile lipsite de clorofilă ale frunzelor de *Acer negundo*,

azotul se găsește în mare parte sub formă de acid alantoic (M. Mollard și colab., 1938). Acidul alantoic a fost izolat și din ciuperci ca *Coprinus miraceus* și *Collybia dryophila* (0,015—0,67% substanță uscată) (R. Fosse și A. Brunel, 1933).

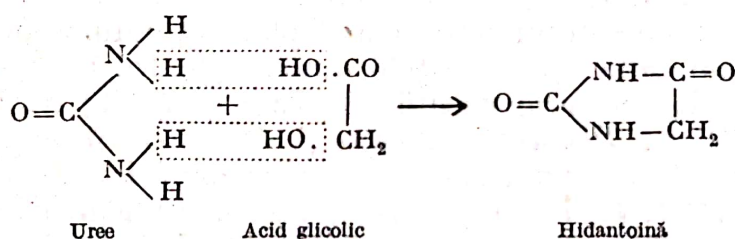
Cercetări mai recente indică că în majoritatea cazurilor se găsesc în plante cantități aproximativ egale de alantoină și acid alantoic (K. Mothés și L. Engelbrecht, 1952).

Apa caldă scindează acidul alantoic în uree și acid glicolic



Reacția poate servi la determinarea cantitativă a acidului alantoic, întrucât produșii formați pot fi dozați ușor, de exemplu acidul glicolic colorimetric (E. G. Young și colab., 1944).

Hidantoina a fost semnalată în suc de sfeclă de zahăr etiolată (E. O. v. Lippmann, 1896). Ea se poate forma din uree și acid glicolic

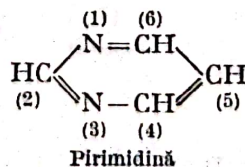


Din apă hidantoina cristalizează în foițe, p.t. 216—220°C.

Tratată cu o soluție alcalină de picrat, hidantoina dă o colorație portocalie ce poate servi la recunoaștere și determinare (F. Bernheim și M. L. C. Bernheim, 1946).

Sinteza alantoinei și hidantoinei s-a realizat încă de mult (A. v. Bayer, 1864).

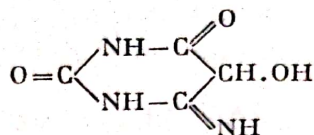
Ureide cu ciclu pirimidinic. Pirimidine. Această grupă de substanțe derivă de la pirimidină. Unele ureide cu ciclu pirimidinic, ca uracilul și timina au caracter mai pronunțat acid, solvându-se



ușor în soluții de alcalii și amoniac, alte ureide ca citozina au caracter bazic, formând săruri cu acizii minerali. Ele sînt greu solubile în apă rece, dar solubile în apă fierbinte.

Ureide cu nucleu pirimidinic resp. pirimidine apar rareori libere în plante, constituie însă componente ale nucleozizilor, nucleotidelor și ale acizilor nucleici. Unele ureide ca divicina și acidul 4-iminodialuric apar în regnul vegetal sub formă de pseudonucleozizi (v. p. 500).

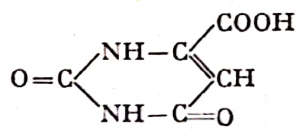
Acidul 4-iminodialuric este presupus că s-ar forma la hidroliza pseudonucleozidului convicina (H. J. Fischer și T. B. Johnson, 1932).



Acid 4-iminodialuric

Se admite că acidul iminodialuric, cu structura probabilă de mai sus ar fi nestabil, trecând în decursul hidrolizei în aloxantină și amoniac.

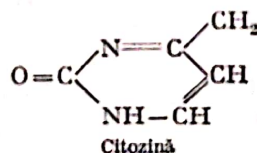
Acidul orotic, care cristalizează din apă sub formă de prisme, p. descomp. 345–346°C, a fost găsit sub formă de ribonucleozid, numit



Acid orotic

orotidină (v. p. 495). Constituția acidului orotic a fost confirmată prin sinteză (H. L. Wheeler, 1907; M. Bachstet, 1930).

Citozina (2-oxi-6-amino-pirimidină) a fost descoperită printre produșii de hidroliză ai acidului timonucleic (A. Kossel și A. Neumann, 1894). Cristalizează din apă sub formă de plăci, prisme sau ace, p. descomp. 320–325°C



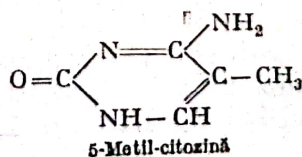
Citozină

Citozina a fost obținută și prin hidroliza acizilor nucleici din embrionii de grâu (H. L. Wheeler și T. B. Johnson, 1903; G. Brawermann și E. Chargaff, 1951) și din drojdie (E. Vischer și E. Chargaff, 1948). A fost găsită în ciuperca *Agaricus nebularis* (N. Lifgren și colab., 1954).

Citozina, greu solubilă în apă, formează săruri cu acizii minerali și dă combinații greu solubile cu AgNO_3 și cu acidul picric.

Prin tratare cu HNO_3 sau prin încălzire cu H_2SO_4 20% citozina se transformă prin desaminare în uracil (H. L. Wheeler și T. B. Johnson, 1903) și invers citozina se poate obține din uracil (G. E. Hilbert și T. B. Johnson, 1930).

5-Metil-citozina a fost obținut mai întâi prin hidroliza acizilor nucleici din bacilii de tuberculoză (T. B. Johnson și R. D. Coghill, 1925). Cristalizează din apă sub formă de prisme, p.t. 270°C (cu descomp.).

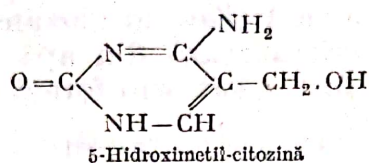


5-Metil-citozină

5-Metil-citozina se găsește în cantitate relativ mare în acizii ribo- și desoxiribonucleici din embrionii de grâu (G. R. Wyatt, 1950/51) și din frunzele plantelor (A. J. Thomas și H. S. A. Sherratt, 1956).

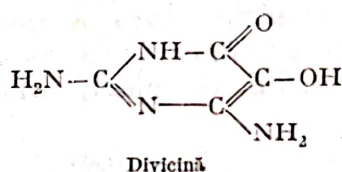
În apă 5-metil-citozina este de 5 ori mai ușor solubilă decât citozina. Formează combinații greu solubile cu AgNO_3 , HgCl_2 și cu acidul fosfo-wolframic.

5-Hidroximetil-citozina a fost identificată ca fiind un component al acizilor desoxiribonucleici din bacterii, virusuri și bacteriofagi (G. R. Wyatt și S. S. Cohen, 1952; J. D. Smith și O. B. Dunn, 1955)



5-Hidroximetil-citozina se deosebește de alte pirimidine prin aceea că este distrusă la încălzire în prezența acidului percloric.

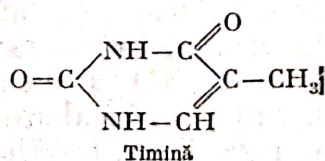
Divicina (2,4-diamino-5-hidroxi-6-oxi-pirimidina) se găsește sub formă de nucleozid, vicina (v. p. 501), din care se obține prin hidroliză (H. Ritthausen, 1881).



Divicina cristalizează din apă sub formă de prisme. Nu prezintă punct de topire caracteristic.

Structura ei a fost confirmată prin sinteză (J. Davoll și D. H. Laney, 1956).

Timina (5-metil-uracilul, 5-metil-2,6-dioxi-pirimidina), obținută mai întâi prin hidroliza acizilor nucleici din glanda timus și apoi din acizii



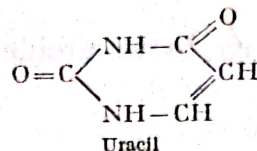
nucleici din drojdie (A. Kossel și A. Neumann, 1893/94), cristalizează din apă sub formă de plăci sau ace, p.t. 321°C (cu descomp.).

Timina este un component al acizilor timonucleici (A. Kossel și colab., 1893—1896; R. Feulgen și colab., 1937; A. N. Beloserski și N. W. Tșeburkina, 1938; G. Brawermann și E. Chargaff, 1951), care se găsește și în regnul vegetal (v. acizii nucleici, p. 509). Timina a fost semnalată și liberă în *Equisetum palustre* (P. Karrer și C. H. Eugster, 1949).

Timina este ușor solubilă în apă fierbinte, greu solubilă în apă rece, alcool și eter. Se solvă în alcalii cu formare de săruri, ceea ce arată că timina

are caracter acid. Din soluții în KOH concentrat se separă la concentrare sarea de potasiu a timinei.

Uracilul (2,6-dioxi-pirimidina), izolat pentru prima dată din acizii nucleici din drojdie (A. Ascoli, 1900), este un component al tuturor acizilor nucleici

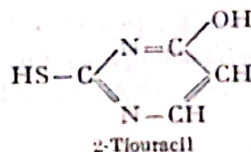


Uracilul cristalizează din apă sub formă de ace, p.t. 338°C (cu descomp.).

A fost obținut și prin hidroliza acizilor nucleici din embrionii de grâu (Th. B. Osborne și J. F. Harris, 1902) și din tărițe de orez (D. W. Woolly, 1938). Pare să se găsească și liber în drojdie (C. Funk, 1912) și în ciuperca *Agaricus nebularis* (N. Löfgren și colab., 1954).

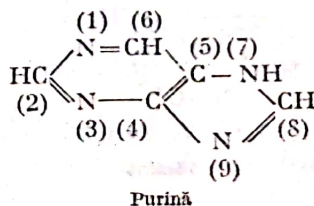
Solubilitatea uracilului este foarte asemănătoare cu cea a timinei. Se solvă ca și timina în alcalii și amoniac și nu formează săruri cu acizii minerali.

Uracilul și timina au fost obținute și prin sinteză (E. Fischer și G. Roeder, 1901). Se presupune că 2-tiouracilul ar juca un rol în biosinteza acizilor nucleici (R. Markham, 1955).



Ureide cu ciclu purinic. Purine. Substanțele din această grupă derivă de la purină și poartă de aceea numele de purine.

Purinele au în general caracter amfoter, formînd săruri cu acizi și cu baze. În conformitate cu cele arătate mai sus la descrierea caracterelor chimice generale ale ureidelor ciclice, caracterul acid al purinelor



oxigenate, care pot exista sub formă enolică, sporește cu numărul atomilor de oxigen, iar prin introducerea grupărilor $-\text{NH}_2$ sporește caracterul bazic.

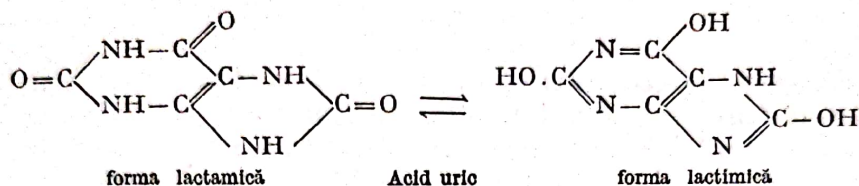
Purinele sînt în general solubile în apă și greu solubile sau insolubile în solvenți organici.

Purina (formula vezi mai sus) formează cristale care se solvă în apă cu reacție neutră, p. t. 217°C. Purina nu a fost găsită liberă în natură, dar apare sub forma unui nucleozid numit nebularină (v. p. 497).

Acidul uric a fost descoperit de C. W. Scheele (1776) în urina omului. Cristalizează din apă sub formă de foițe, care se descompun la încălzire peste 400°C.

Acidul uric este greu solubil în apă, alcool și eter. Se solvă în alcalii, H_2SO_4 concentrat, dioxan, acid acetic, acid lactic și în baze organice (piridină, piperidină etc.).

Acidul uric prezintă, ca toate ureidele, tautomeria caracteristică lactam-lactimică

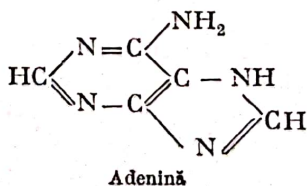


Datorită atomilor de hidrogen ionizabili de la atomii de azot 3 și 9 ai formei lactamice respectiv de la grupările enolice de la atomii de carbon 2 și 8 ai formei lactimice, acidul uric se manifestă ca un acid bibazic. El formează săruri neutre și acide numite urați. În soluție apoasă sărurile neutre trec în săruri acide.

În regnul vegetal acidul uric a fost găsit pentru prima dată în sporii de *Aspergillus oryzae*, în cantitate de 0,6% din materia uscată la aer (M. Sumi, 1928). A mai fost găsit apoi în unele semințe, ca cele de *Melilotus officinalis*, *Trifolium sativum* și altele, în cantitate de 30—250 mg la 100 g materie uscată (R. Fosse și colab., 1932/33 ; D. Michlin și N. N. Ivanov, 1936).

Prin oxidare în mediu neutru sau alcalin acidul uric poate fi transformat în alantoină (v. p. 479) (R. Behrend și R. Zieger, 1915). Acidul uric a fost obținut încă de mult prin sinteză (J. Horbaczewski, 1882).

Adenina (6-amino-purina) a fost izolată pentru prima dată de A. Kossel (1885) din țesuturi pancreatice. Cristalizează din apă cu $3H_2O$ care se pierde prin încălzire la 110°C. La încălzire bruscă topește la 260—265°C,



la încălzire mai înceată se descompune începînd de la 300°C, cu sublimare de la 220°C.

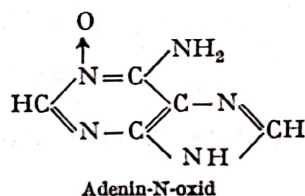
Adenina se găsește liberă în multe plante, ca de exemplu în frunzele de ceai, sfeclă de zahăr, tărîțe de orez, drojdie, ciuperci, frunzele de seacă și în solul arabil (M. Krüger, 1892 ; E. Winterstein și C. Reuter, 1912 ; C. Voegtlin și C. P. Sherwin, 1918 ; P. R. Carnegie, 1961). Din diferitele organe vegetale adenina a putut fi obținută în cantitate de 110—230 mg la 1 000 g material uscat (K. Yoshimura, 1913).

Adenina este un component al unor nucleozizi și acizi nucleici, din care se obține prin hidroliză. În cantitate mai mare adenina intră în constituția acizilor desoxiribonucleici din germenii de grâu (G. Brawerman și E. Chargaff, 1951).

Adenina formează cu acizii minerali săruri stabile. Se solvă în alcalii și amoniac sub formă de săruri. Cu AgNO_3 și cu acidul picric adenina dă precipitate greu solubile. Tratată cu HNO_2 adenina se transformă prin desaminare în hipoxantină (A. Kossel, 1886).

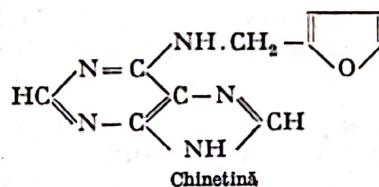
Prin condensarea adeninei cu formaldehidă se obține metilen-bis-adenină (M. J. Feldman, 1962).

S-a constatat mai recent că N-oxizi ai adeninei și ai unor derivați ai adeninei sînt substanțe interesante din punct de vedere biochimic, putînd



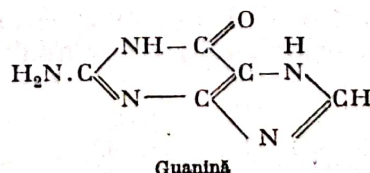
funcționa ca antimetaboliți ai purinelor celulare (G. B. Brown și colab., 1958/59).

Din acizii desoxiribonucleici din drojdie s-a izolat (30 mg din 100 g) **6-furfuriladenina**, numită **chinetină** (C. O. Miller și colab., 1955). Chinetina cristalizează din etanol sub formă de plăci, p. t. 266—267°C, cu sublimare la 220°C



Structura chinetinei a fost confirmată prin sinteză (C. O. Miller și colab., 1955). S-a constatat că chinetina stimulează diviziunea celulelor vegetale.

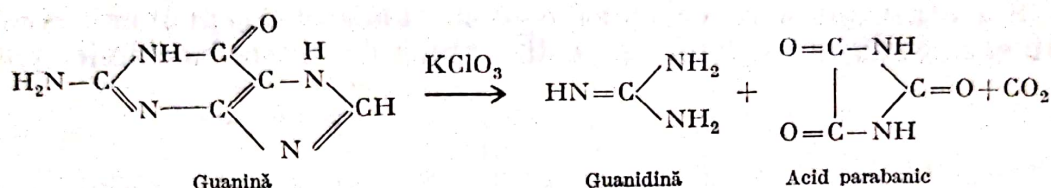
Guanina (2-amino-6-oxipurina) a fost izolată mai întîi din guano (B. Unger, 1846). Din apă cristalizează sub formă de plăci sau ace, care



se descompun la încălzire fără a prezenta punct de topire caracteristic. Guanina este insolubilă în apă, alcool și eter, solubilă în alcalii și acizi.

În regnul vegetal guanina apare în primul rând ca un component al acizilor nucleici. Există indicații că guanina s-ar găsi în cantități mici și liberă în unele organe vegetale, ca de exemplu în păstăile de *Aralia cordata* (K. Miyake, 1915), în tărîțe de orez (J. C. Drummond și C. Funk, 1914), în ciuperca *Boletus edulis* (E. Winterstein și colab., 1913) și în mugurii multor plante. În cantitate mare guanina a fost găsită în acizii desoxiribonucleici din germenii de grâu (G. Brawerman și E. Chargaff, 1951).

Guanina formează combinații moleculare cu AgNO_3 . Prin oxidarea guaninei cu clorat de potasiu se obține guanidină, acid parabanic și CO_2 (A. Strecker, 1861)

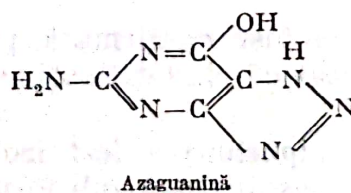


Guanidina este o bază puternică care a fost găsită în diferite organe vegetale.

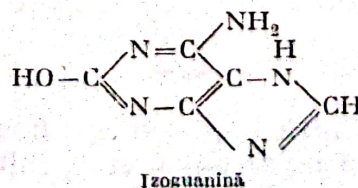
Guanina și adenina au fost obținute prin sinteză încă de mult (E. Fischer, 1897).

Guanina se poate izola din guano prin extragere cu lapte de var și precipitare cu acid acetic (B. Unger, 1846; A. Strecker 1861; C. Wulff, 1892). Împreună cu adenina, guanina se obține ușor din acizii nucleici din drojdie prin introducerea de HCl gazos în suspensia acestora în alcool metilic. Precipită clorhidrații de adenină și guanină. Din soluția apoasă a acestora precipită guanina la adăugare de NaOH pînă la reacție neutră față de congo, iar din filtrat se separă adenina sub formă de picrat (P. A. Levene, 1922).

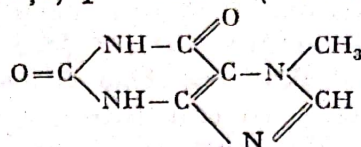
Substanța numită **azaguanină** este presupusă a avea un rol în biosinteza acizilor nucleici (R. Markham, 1955)



Prin hidroliza ribonucleozidului izoguanozina (crotonozid) (v. p. 496) se obține **izoguanina**, care cristalizează din apă sub formă de bastonașe (fără p.t.)



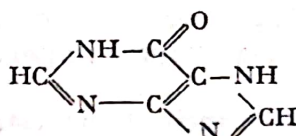
Heteroxantina (7-metil-xantina), descoperită în urină (G. Salomon, 1885), este o purină mai rar întâlnită în natură. Cristalizează din apă sub formă de ace sau bastonașe, p.t. 380°C (cu descomp.)



Heteroxantină

Heteroxantina a fost găsită în sfecla de zahăr, în cantitate de 20 mg la 1 l suc (H. W. Bresler, 1904) și în drojdia de bere în cantitate de 12 mg la 400 g drojdie uscată (P. W. Wiardi și B. C. P. Jansen, 1934).

Hipoxantina (sarchina, 6-oxi-purina) a fost descoperită în splină și mușchii inimii (J. Scherer, 1850). Din apă hipoxantina cristalizează sub formă de foițe, care nu prezintă punct de topire caracteristic, ci sublimază cu degajare de HCN



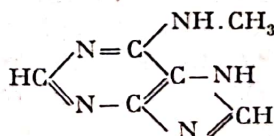
Hipoxantină

În regnul vegetal hipoxantina se găsește de cele mai multe ori sub formă nucleozidică, din care se poate obține prin hidroliză (A. Kossel, 1881). Din suc de cartofi a fost separată hipoxantină în cantitate de 3—4 mg la 100 cm³ (E. Schulze, 1882). Liberă, hipoxantina a fost găsită în unele ciuperci ca *Amanita muscaria* (E. Buchmann, 1912) și *Agaricus nebularis* (N. Löfgren și colab., 1954).

Hipoxantina este aproape insolubilă în alcool și puțin solubilă în apă cu reacție neutră. Formează combinații moleculare cu AgNO₃.

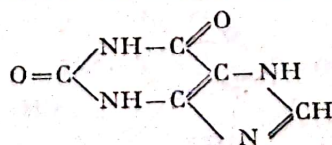
Hipoxantina se obține cel mai ușor prin desaminarea adeninei (A. Kossel, 1886). A fost preparată și prin sinteză (Y. Mizuno și colab., 1957).

6-Metilamino-purina a fost găsită printre produșii de hidroliză ai acizilor desoxiribonucleici din *Bacterium coli* 15 T⁻ (D. B. Dunn și J. D. Smith, 1955)



6-Metilamino-purină

Xantina (2,6-dioxipurina) a fost găsită mai întâi în calculii renali (Marcet, 1817), fiind numită oxid xantic din cauza reziduului de culoare



Xantină

galbenă care se obține la evaporarea unei soluții în acid azotic. Formează foițe sau prisme, p.t. 220°C (cu descomp.). Din soluții slab alcaline cristalizează cu o moleculă H_2O , care se pierde la 125–130°C.

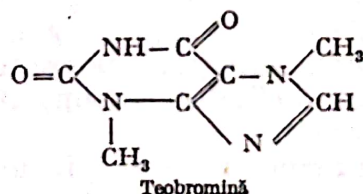
Xantina a fost găsită în cantitate mică în numeroase organe vegetale, ca de exemplu în germenii de orz și de *Lupinus luteus*, în frunzele de ceai, boabele de cafea, în ciuperca *Amanita muscaria* etc. (G. Salomon, 1881; E. Buschmann, 1912). În cantitate mai mare se găsește xantină în guano, îndeosebi în cel de „Jarvis”. A fost identificată de asemenea în solul arabil.

Xantina este greu solubilă în apă, alcool și eter, ușor solubilă în amoniac. Formează săruri cu baze și cu acizi minerali. Sărurile cu acizii minerali (clorhidratul, sulfatul, azotatul) hidrolizează foarte ușor. Formează combinații moleculare cu $AgNO_3$.

Xantina se poate obține prin desaminarea guaninei cu HNO_2 (E. Fischer, 1882, 1910) sau mai bine prin încălzirea acidului uric cu formamidă (H. Bredereck și colab., 1950).

Derivați metilați ai xantinei. În unele plante se găsesc derivați metilați ai xantinei, importanți din punct de vedere farmacologic și anume:

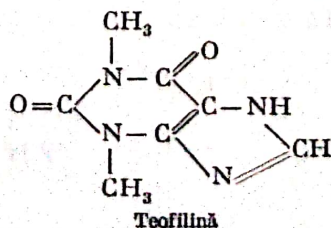
Teobromina (3,7-dimetil-xantina), izolată pentru prima dată de A. Voskresenki (1842), din boabele de cacao (*Theobroma cacao*), în care se găsește în cantitate de 1–3%. Din apă teobromina cristalizează în ace, p.t. în tub închis 351°C. Sublimează la 290–295°C



Teobromina a mai fost găsită în florile, frunzele și scoarța de *Paullinia cupana* (G. Bertrand și P. de B. Carneiro, 1932), în frunzele de *Ilex paraguariensis* (W. Hauschild, 1936) și în cantitate foarte mică în frunzele de ceai (Ph. Zöller, 1871). În unele cazuri teobromina se găsește asociată cu taninuri (H. Finke, 1929; F. Ducommun, 1943).

Teobromina este greu solubilă în apă rece, mai ușor solubilă în apă caldă și în soluții de silicat de sodiu și borat de sodiu. La fierbere cu $AgNO_3$ în soluție amoniacală teobromina formează o sare de Ag care poate servi la identificare.

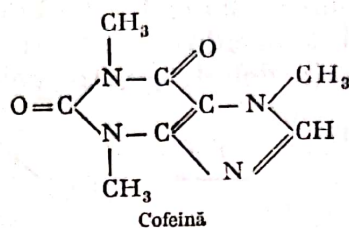
Teofilina (1,3-dimetil-xantina) a fost găsită în cantitate mică în frunzele de ceai (A. Kossel, 1888). Cristalizează din apă sub formă de plăci sau ace, p.t. 264°C



Teofilina este greu solubilă în apă rece, mai ușor în apă fierbinte și ușor solubilă în NH_3 diluat. Formează o sare de sodiu ușor solubilă în apă, cu proprietăți diuretice, numită teocină.

Prin metilarea teofilinei se obține cofeina.

Cofeina (cafeina, teina, 1,3,7-trimetil-xantina) a fost izolată mai întâi din boabele de cafea, în care se găsește în cantitate de 1–2,8%



(F. Runge, 1820; J. P. Robiquet, 1821). Cristalizează din apă sub formă de ace, cu o moleculă H_2O care se pierde la 100°C . Sublimează la temperatura de peste 120°C . P.t. $234\text{--}235^\circ\text{C}$.

Cofeina a mai fost găsită în „guarane”, pasta uscată obținută din semințele de *Paullinia sorbilis* sau *cupana* în cantitate de 3–5%, fiind numită guaranină (Th. Martius, 1826), apoi în frunzele uscate de ceai (teină, 1–5%) (Oudry, 1827; C. Jobst, 1838), în frunzele de *Theobroma cacao* și de *Ilex paraguariensis* (J. Stenhouse, 1854; van den Corput, 1855), în nucile de cola, *Cola acuminata*, în cantitate de 2% (Attfield, 1865), în semințele necoapte de *Genipa americana* în cantitate de 2,25% (F. W. Freise, 1935) și în semințele și frunzele a numeroase alte plante, îndeosebi din Brazilia.

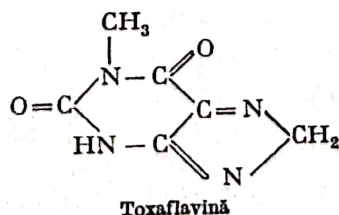
Cofeina este solubilă în apă rece și caldă, cloroform, KOH și NH_3 diluat. Cu acizii minerali cofeina formează săruri pe care apa le descompune hidrolitic. Cu AgNO_3 dă combinații moleculare.

Teobromina, teofilina și cofeina au fost obținute și prin sinteză (E. Fischer și L. Ach, 1895, 1897).

Teobromina, teofilina și cofeina se pot separa comod prin cromatografie pe hîrtie folosind ca solvent un amestec de butanol (77%), apă (13%) și acid formic (10%).

1,3,7,9-Tetrametil-2,6,8-trihidroxi-purina a fost găsită în cantități foarte mici în frunzele de ceai (T. B. Johnson, 1937). Cristalizează din apă sub formă de ace sau prisme, p.t. $224\text{--}228^\circ\text{C}$.

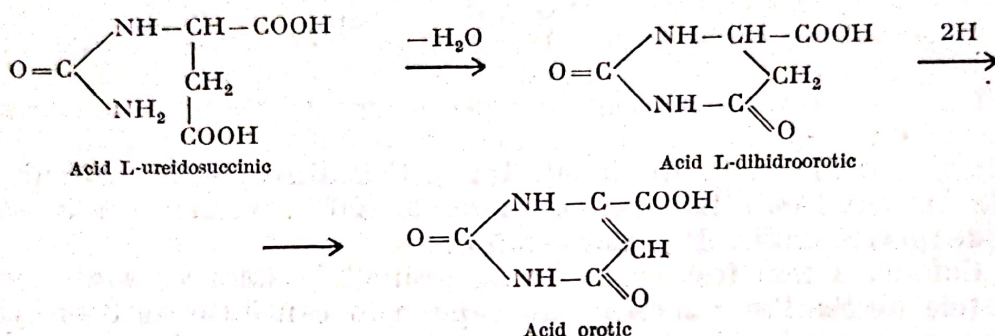
Toxaflavina (1-metil-izoxantina) este o substanță toxică care a fost izolată din mediul de cultură a bacteriilor Bangrek (A. G. van Veen



și W.K. Mertens, 1933). Cristalizează din amestec cloroform-eter, p.t. 171—172°C.

Alți derivați N-substituiți ai ureei și tioureei. În plante au fost găsiți în cantități mici și unii derivați N-substituiți aciclici ai ureei și tioureei, care nu sînt de tip amidic.

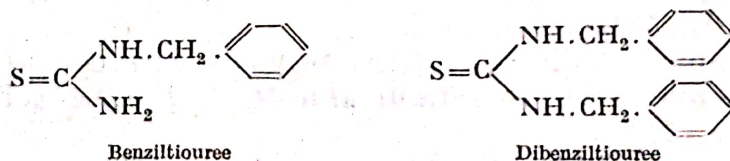
Un derivat N-substituit al ureei cu acidul succinic, numit **acid L-ureidosuccinic** constituie o etapă intermediară în biosinteza unor pirimidine (M. E. Jones și colab., 1955; R. A. Yates și A. B. Pardee, 1956). Prin deshidratare, acidul L-ureidosuccinic se ciclizează trecînd în acid L-dihidroorotic, care dă prin dehidrogenare acid orotic (v. p. 481)



Acidul dihidroorotic joacă un rol în biosinteza unor ureide cu ciclu pirimidinic, cum sînt uracilul și citozina.

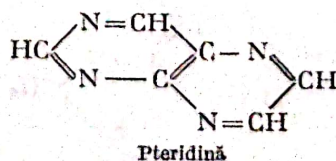
Au fost identificați în unele plante și cîțiva derivați N-substituiți ai tioureei. Astfel:

Benziltiourea (carpasemina), care cristalizează din apă sub formă de prisme sau ace (p.t. 164—165°C), a fost găsită în semințele de *Carica papaya* (T. B. Panse și A. S. Paranjpe, 1942), unde apare probabil ca produs secundar din benzilsenevol (vol. II) (M.G. Ettlinger și J.E. Hodgkings, 1956), iar **dibenziltiourea (tiodiamina)**, care formează plăci din



alcool (p.t. 147—148°C) a fost izolată din semințele de *Salvadora oleoides* (C. K. Patel și colab., 1927) și din scoarța de *Crataeva roxburghii* (J. S. Chatterjee, 1949; R. N. Chakravarti, 1952).

Pterine. Prin pterine se înțeleg substanțe care derivă de la pteridină (H. Wieland și C. Schöpf, 1925). Pteridina este o substanță galbenă, ușor solubilă în apă (p.t. 139,5°C).

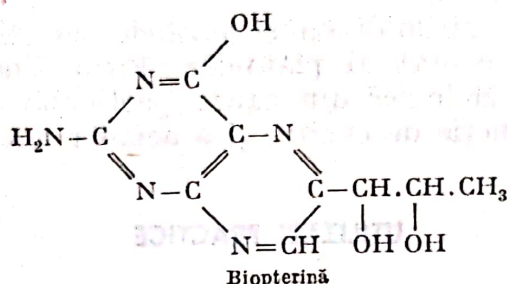


Pterine se întâlnesc în primul rând în regnul animal, constituind pigmenții din aripile fluturilor și ale altor insecte.

În regnul vegetal se întâlnesc pterine, cum este de exemplu acidul folic, în rîndul substanțelor făcînd parte din grupa vitaminelor (p. 650).

Alte pterine se întâlnesc numai rareori în regnul vegetal și numai în microorganisme.

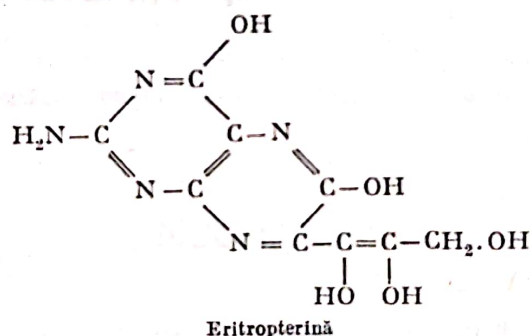
Biopterina, izolată mai întîi din urină (E. L. Patterson și colab., 1955),



a fost găsită și în drojdia de bere și în mediile de cultură de *Ochromonas malhamensis* (H. P. Broquist și A. M. Albrecht, 1955).

Biopterina formează ace gălbui din apă, care se descompun la 250—280°C, $[\alpha]_D^{25} -50^\circ$ (0,1 n HCl).

Eritropterina, găsită mai întîi în aripile fluturilor, a fost identifi-



cată în bacilii tuberculozei și în *Mycobacterium lacticola* (M. O'L. Crowe și A. Walker, 1949; R. Tschesche și F. Vester, 1953).

Din soluții diluate de HCl eritropterina cristalizează în foițe roșii.

PRINCIPII DE IZOLARE ȘI IDENTIFICARE

Ureea, pirimidinele și purinele se extrag din materialul vegetal cu apă rece sau caldă. Separarea se face prin cristalizare sau transformare în combinații caracteristice. În timpul din urmă se utilizează frecvent pentru separarea și identificarea ureidelor metode cromatografice. Mai pot servi la identificare spectrele caracteristice în ultraviolet (v. p. 478).

Determinarea ureei în materiale vegetale se face cel mai bine prin transformare enzimatică sub acțiunea ureazei în amoniac și dozarea aces-

tuia. La dozarea ureidelor servesc precipitatele greu solubile pe care le dau cu oxizi metalici sau alți reactivi de precipitare.

Reacții mai caracteristice de identificare și dozare a principalelor ureide, pirimidine și purine au fost arătate mai sus la descrierea acestora.

IMPORTANȚA FIZIOLOGICĂ

Ureea, ureidele, pirimidinele și purinele constituie etape intermediare în metabolismul azotat al plantelor. Pirimidinele și purinele sînt de mare importanță fiziologică din cauza participării lor la construcția unor nucleotide cu funcție de enzime și a acizilor nucleici.

UTILIZĂRI PRACTICE

Ureea preparată prin sinteză pe scară industrială găsește numeroase și importante utilizări practice, ca îngrășămint azotat, la fabricarea rășinilor de uree prin condensare cu aldehydă formică și la prepararea de numeroși derivați folosiți în industria chimică și farmaceutică.

Unele ureide, pirimidine și purine se utilizează sub formă de derivați în industria farmaceutică. Ureide cu acțiune fiziologică, cum sînt teobromina, teofilina și cofeina găsesc largi aplicații în medicină.

Capitolul VII

NUCLEOZIZI, NUCLEOTIDE, ACIZI NUCLEICI ȘI SUBSTANȚE ÎNRUDITE

Nucleozizii, nucleotidele și acizii nucleici sînt substanțe de mare importanță fiziologică, genetic înrudite între ele, la construcția cărora participă o componentă cu ciclu pirimidinic sau purinic, o monoglucidă, de obicei D-riboza sau 2-desoxi-D-riboza, iar în cazul nucleotidelor și al acizilor nucleici și acidul fosforic.

Nucleozizii constituie de obicei produși de hidroliză ai nucleotidelor. Unele nucleotide se găsesc în organismele vegetale libere, altele constituie agonul unor enzime și unități structurale ale acizilor nucleici. La rîndul lor acizii nucleici formează gruparea prostetică a nucleoproteidelor.

NUCLEOZIZI

Prin nucleozizi propriu-ziși se înțeleg combinații de tip N-glicozidic între o componentă cu ciclu pirimidinic sau purinic și D-riboza sau 2-desoxi-D-riboza. Nucleozizii se obțin prin hidroliza acidă, bazică sau enzimatică a acizilor nucleici sau a unor nucleotide. În organismele vegetale se găsesc uneori nucleozizi liberi, formați probabil prin hidroliza enzimatică a acizilor nucleici.

În unele organisme vegetale au fost găsite substanțe care prezintă o structură similară nucleozizilor propriu-ziși, unde locul D-ribozei sau 2-desoxi-D-ribozei este luat de o altă monoglucidă, ca de exemplu D-arabinoza sau D-glucoza. Ele pot fi numite pseudonucleozizi.

Nucleozizi se pot obține sintetic din D-riboză sau desoxi-D-riboză și pirimidine sau purine prin condensare în prezență de ester polifosforic (G. Schramm și colab., 1961).

Nucleozizii și pseudonucleozizii se clasifică după natura monoglucidei în ribonucleozizi, desoxiribonucleozizi, arabonucleozizi etc. Cei mai importanți nucleozizi naturali sînt ribo- și desoxiribonucleozizii.

PROPRIETAȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE

Nucleozizii sînt substanțe frumos cristalizate, solubile în apă. În soluție 0,1 n HCl ei prezintă spectrele caracteristice în ultraviolet ale pirimidinelor sau purinelor care participă la construcția moleculei. Nucleozizii sînt substanțe optic active.

Acizii hidrolizează nucleozizii cu o viteză care depinde de natura componentei cu azot și a monoglucidei. Purin-desoxiribonucleozizii sînt hidrolizați deosebit de ușor chiar la temperatura camerei. Hidroliza purin-ribonucleozizilor necesită încălzire cu acizi minerali tari la 100°C. Pirimidin-nucleozizii sînt mult mai rezistenți față de acizi, hidroliza necesitînd fierbere timp de 1—2 ore cu acid percloric 70%.

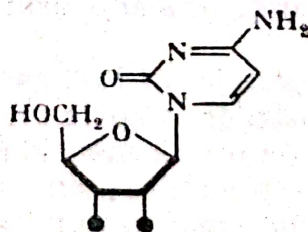
Gruparea hidroxilică reducătoare de la C₁ al D-ribozei respectiv al 2-desoxi-D-ribozei fiind interesată în legătura N-glicozidică cu pirimidina sau purina, nucleozizii sînt substanțe nereducătoare.

RIBO-NUCLEOZIZI SAU RIBOZIZI

În ribo-nucleozizi restul de pirimidină sau purină se găsește legat prin legătura β-glicozidică de D-riboză. Prin hidroliza ribo-nucleozizilor total metilați se obține componenta cu azot și 2,3,5-trimetilriboza, ceea ce dovedește că D-riboza se găsește sub formă furanozică (p. 65). Cuplarea componentelor cu azot cu D-ribofuranoza se face în cazul pirimidinelor la N₃, iar în cazul purinelor la N₉ (P. A. Levene și colab., 1931—1934; J. M. Gulland și colab., 1933—1938; H. Bredereck și colab., 1932, 1934, 1948).

Ribo-nucleozizii se găsesc în stare liberă numai în cantitate mică în unele organe vegetale. Cu randamente bune se obțin ribo-nucleozizi prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie cu amoniac sub presiune (P. A. Levene și W. A. Jacobs, 1909/1910) sau cu piridină apoasă, hidroxid de bariu sau enzimatic (H. Bredereck și colab., 1938, 1941; K. Dimroth și colab., 1950).

PIRIMIDIN-RIBO-NUCLEOZIZI. Citidina (3-citozin-ribozid) a fost obținută prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie și din embrionii de grâu



Citidină

în cantitate de 2,4—6,5% (P. A. Levene și colab., 1910, 1912; H. Bredereck și colab., 1941; H. S. Loring și J. Mc T. Ploeser, 1949).

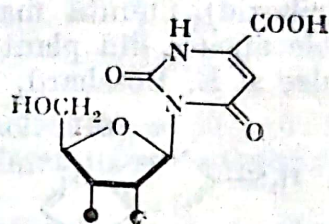
Prin spectrele de rezonanță magnetică nucleară s-a dovedit că citidina are forma aminică arătată în formula de mai sus, pe cînd ci-

tozin-desoxiribozidul (v. p. 498) are forma iminică (L. Gatlin și J. C. Davis, 1962).

Citidina cristalizează din alcool 90 % sub formă de ace lungi, solubile în apă, p.t. 230°C, $[\alpha]_D^{21} + 29,6^\circ$ (apă). Cu acizii citidina formează săruri caracteristice, de exemplu sulfat (p.t. 233°C), picrat (p.t. 185—187°C).

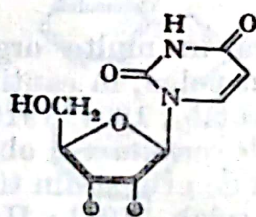
Citidina a fost obținută și prin sinteză (G. A. Howard și colab., 1947).

Orotidina (3-acid oroto-ribozid) a fost izolată dintr-un mutant de *Neurospora crassa* (A. M. Michelson și colab., 1952). Prin hidroliza orotidinei se obține D-riboză și acid orotic (v. p. 481).



Orotidină

Uridina (3-uracil-ribozid) se obține prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie, în cantitate de 12—13 % și prin desaminarea citidinei (v. mai



Uridină

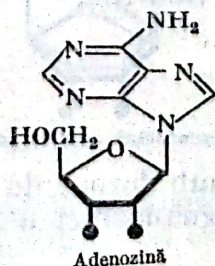
sus) cu acid azotos (P. A. Levene și colab., 1910—1912; H. Bredereck și colab., 1941; R. J. C. Harris și colab., 1949; D. T. Elmore, 1950).

Uridina cristalizează din alcool apos sub formă de ace lungi prismatice, p.t. 165°C, $[\alpha]_D^{20} + 6 \dots + 10^\circ$ (apă).

Uridina a fost obținută și prin sinteză (G. A. Howard și colab., 1947).

În drojdie a fost găsit în cantitate de 0,2—0,3 % un nucleozid izomer cu uridina, numit pseudouridină, în care D-riboza este legată de C₅ al bazei, fiind deci un 5-riboziluracil (W. E. Cohn, 1960).

PURIN-RIBO-NUCLEOZIZI. Adenozina (9-adenin-ribozid) a fost obținută prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie și din embrionii de grâu în cantitate de 5—16 % (P. A. Levene și colab., 1909/1910; H. Bredereck



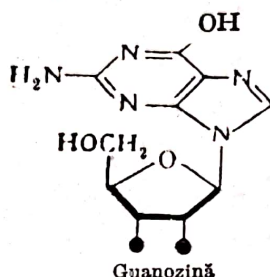
Adenozină

și colab., 1938). Există indicații că adenzina s-ar găsi și liberă, de exemplu în tomate (P. Holtz și H. Janisch, 1939) și în ciuperca *Agaricus nebularis* (N. Löfgren și colab., 1954).

Adenzina participă și la construcția unor coenzime (p. 622). Din apă adenzina cristalizează sub formă de ace lungi cu 1 1/2 molecule H_2O , ușor solubile în apă caldă, p.t. 229–231°C, $[\alpha]_D^{20} -60 \dots -63^\circ$ (apă). Formează un picrat greu solubil (p.t. 195–200°C).

Adenzina a putut fi obținută și prin sinteză plecând de exemplu de la 4,6-diaminopirimidină (A. R. Todd și colab., 1946, 1948).

Guanozina (9-guanin-ribozid), numită mai de mult vernină, a fost găsită mai întâi în extractele apoase din plantule de *Trifolium pratense* și de *Vicia sativa* (E. Schulze și E. Bosshard, 1885/86).



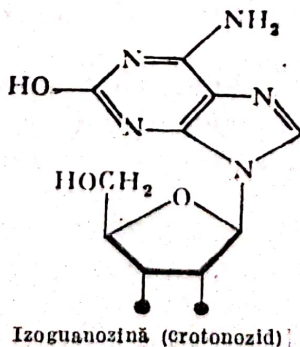
Guanozina apare liberă în multe organe vegetale, îndeosebi în semințe, plantule, frunze și în polen, în cantitate de 0,02–0,1% din substanța uscată (E. Schulze și colab., 1904, 1910; T. A. Camargo, 1923). A mai fost găsită liberă în *Secale cornutum* și obținută prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie, embrioni de grâu și din timus (P. A. Levene și colab., 1909/1910; E. S. London și colab., 1911; H. Bredereck și colab., 1941).

Guanozina cristalizează din apă sub formă de ace sau prisme plate, solubile în apă fierbinte, p.t. 237–240°C, $[\alpha]_D^{20} -60,5^\circ$ (alcalii diluate).

Prin tratare cu azotit de sodiu și acid acetic guanozina trece prin desaminare în xantozină (P. A. Levene și W. A. Jacobs, 1923).

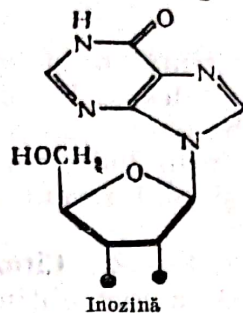
Guanozina a fost obținută și prin sinteză (J. Davoll și colab., 1946; G. A. Howard și colab., 1948).

Izoguanozina numită și **crotonozid** a fost găsită în semințele de *Croton tiglium* (E. Cherbuliez și K. Bernhard, 1932; R. Falconer și colab.,



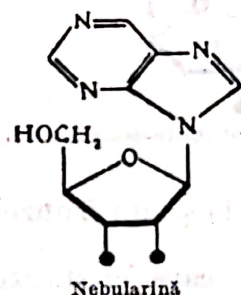
1939). Cristalizează din apă sub formă de ace, p.t. 248°C, $[\alpha]_D^{20} -60,3^\circ$ (0,1 nNaOH). Constituția izoguanozinei a fost confirmată prin sinteză (J. Davoll, 1951).

Inozina (9-hipoxantin-ribozid), p.t. 218°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{18} -49,2^{\circ}$ (apă), nu a fost întâlnită pînă în prezent liberă în regnul vegetal, dar a fost obținută



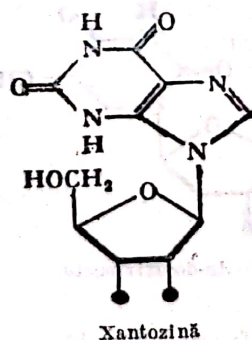
din acidul inozinic (mononucleotidă, p. 507) (F. Haiser și T. Wenzel, 1908). Se prepară mai ușor prin desaminarea adenozei (P. A. Levene și W. A. Jacobs, 1910).

Nebularina (9-purin-ribozid) a fost găsită în ciuperca *Agaricus nebularis* (N. Löfgren și colab., 1947—1954). Cristalizează din alcool absolut, p.t. $181-182^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -47,5^{\circ}$ (apă).



Structura nebularinei a fost confirmată prin sinteză (G.B. Brown și V.S. Weliky, 1953). Nebularina este *in vitro* activă contra bacililor tuberculozei.

Xantozina (9-xantin-ribozid) nu a fost găsită pînă în prezent liberă în natură, ci a fost obținută prin desaminarea guanozei (v. la guanozină)



Xantozina se descompune la încălzire fără a prezenta p.t. caracteristic, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -51,2^{\circ}$ (alcalii dil.).

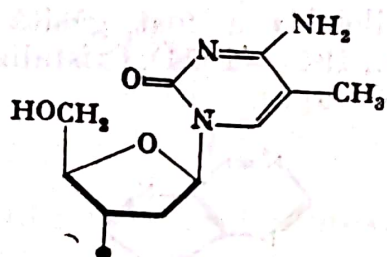
DESOXIRIBO-NUCLEOZIZI (DESOXI-RIBOZIZI)

Desoxiribo-nucleozizii prezintă o structură analogă cu aceea a ribo-nucleozizilor, conțin însă 2-desoxi-D-riboză în loc de D-riboză.

Pînă în prezent desoxiribo-nucleozizi nu au fost identificați liberi în natură, ei au fost obținuți prin hidroliza acizilor nucleici, mai întîi a aceloră din glandele timus și mai recent și din plante.

PIRIMIDIN-DESOXIRIBO-NUCLEOZIZI. **Citozin-desoxiribozidul** (ace din alcool, p.t. 193°C, $[\alpha]_D^{25} + 40^\circ$, apă) a fost obținut deocamdată numai prin hidroliza acizilor nucleici din timus (P.A. Levene și E.S. London, 1929).

5-Metilcitozin-desoxiribozidul a fost izolat din produșii de hidroliză ai acizilor desoxiribonucleici din germenii de grâu (G.R. Wyatt, 1951 ;

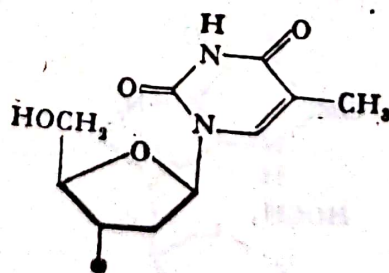


5-Metilcitozin-desoxiribozid

C.A. Dekker și D.T. Elmore, 1951) și din frunzele unor plante (A.J. Thomas și H.S.A. Sherratt, 1956).

Formează un clorhidrat care cristalizează în prisme, p.t. 156°C, $[\alpha]_D^{25} + 65^\circ$ (NaOH n).

Timin-desoxiribozidul (timozină, timidină) izolat mai întîi din produșii de hidroliză ai acizilor nucleici din timus (P.A. Levene și E.S. London, 1929), a fost obținut apoi și prin hidroliza acizilor nucleici din frunzele unor plante (A.J. Thomas și H.S.A. Sherratt, 1956).



Timin-desoxiribozid

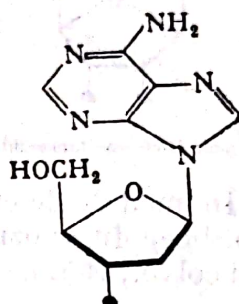
Cristalizează din apă sub formă de plăci, p.t. 185—186°C, $[\alpha]_D^{25} + 32,5^\circ$ (NaOH n).

Timin-desoxiribozidul a fost identificat în alge marine (L.E. Ericson și colab., 1954).

Prin fierbere cu H_2SO_4 10% timin-desoxiribozidul este hidrolizat în timină cu transformarea desoxiribozei în acid levulinic.

Din mediile de cultură de *Enterococcus stei* crescute în prezență de 5-bromuracil a fost izolat 5-bromuracil-desoxiribozidul în stare cristalină (F.Weyand și colab., 1961).

PURIN-DESOXIRIBO-NUCLEOZIZI. Adenin-desoxiribozidul, izolat mai întâi din acizii nucleici din timus (W. Klein, 1934), a fost obținut mai târziu



Adenin-desoxiribozid

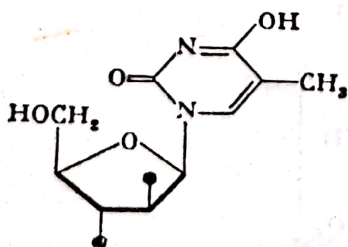
și prin hidroliza acizilor nucleici din frunzele mai multor plante (A.J. Thomas și H.S.A. Sherratt, 1956).

Cristalizează din apă sub formă de prisme, p.t. $181-188^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -26^\circ$ (apă). Este ușor solubil în apă caldă. Formează un picrat ușor hidrolizabil.

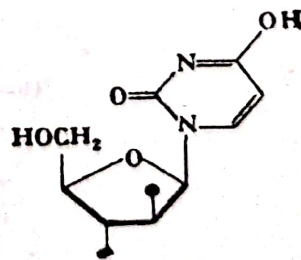
Sub acțiunea acizilor, adenin-desoxiribozidul este ușor hidrolizat în adenină și 2-desoxi-D-riboză.

Guanidin-desoxiribozidul (cristale lungi aciculare sau foițe ce se aglomerează la 200°C , $[\alpha]_D^{20} -36^\circ$ în NaOH dil.) a fost obținut până în prezent numai prin hidroliza acizilor nucleici din timus (P. A. Levene și E. S. London, 1929).

ARABO-NUCLEOZIZI. În buretele de mare *Cryptothetia crypta* au fost găsiți pseudonucleozizi și anume doi arabo-nucleozizi: spongotimidina, care este un 3-timin- β -D-arabofuranozid și spongouridina, un 3-uracil- β -D-arabofuranozid ($[\alpha]_D^{20} +15^\circ$) (W. Bergmann și D.F. Burka, 1955).



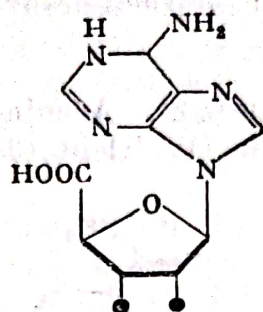
Spongotimidină



Spongouridină

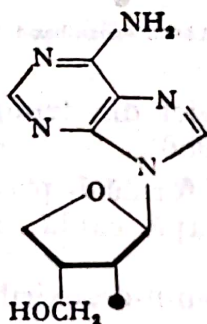
Prin hidroliză se obțin timina respectiv uracilul și D-arabofuranoza.

RIBURON-NUCLEOZIZI. Printre produșii de degradare a coenzimei B_{12} a fost găsit un riburon-nucleozid, **9-adenin-D-riburon-furanozid** (A. W. Johnson și N. Shaw, 1961).



9-Adenin-D-riburon-furanozid

CORDICEPO-NUCLEOZIZI. În mediile de cultură de *Cordyceps militaris* a fost găsit un 9-adenin- β -cordicepofuranozid, care a fost denumit **cordicepină** (K. G. Cunningham și colab., 1951).

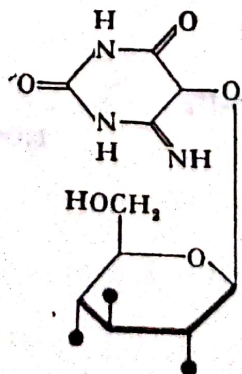


Cordicepină

Cordicepina formează ace din alcool, p.t. 225—226°C, $[\alpha]_D^{20} - 47^\circ$ (apă). Prin hidroliză se obțin adenina și cordicepoza (p. 78).

GLUCO-NUCLEOZIZI. Se cunosc doi pseudonucleozizi cu D-glucoză și anume :

Convicina, formată din acid 4-iminodialuric și β -D-glucopiranoză, găsită mai întâi în semințele de *Vicia sativa*, în cantitate de 0,05% și apoi și în cele de *Vicia faba* în cantitate de 0,4% (H. Ritthansen, 1881, 1898).

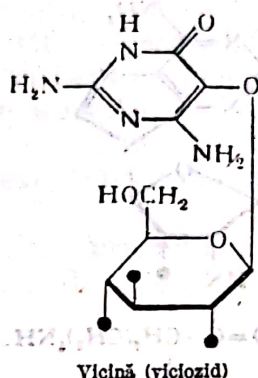


Convicină (formulă probabilă)

Convicina cristalizează din apă sub formă de foițe, care se descompun la 287°C.

Prin hidroliza convicinei se obține aloxantină, D-glucoză și amoniac, de unde s-a dedus că acidul 4-iminodialuric (p. 481), ar fi componenta cu azot.

Vicina (viciozid, 5-divicin-β-D-glucopiranozid) a fost găsită în semințele de *Vicia sativa* și *faba*, în cantitate de 0,3–0,4% (H. Ritthausen, 1876, 1881, 1884, 1896).



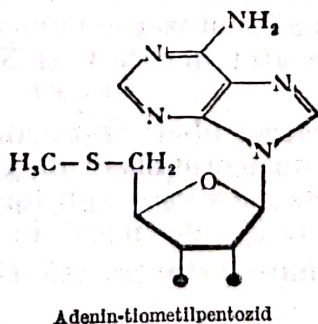
Din apă vicina cristalizează sub formă de ace, p.t. 239–242°C (cu descomp.), $[\alpha]_D^{15} - 12,1^\circ$ (alcalii dil.).

Încălzită cu HCl la 100°C vicina este hidrolizată în divicină (v. p. 482) și D-glucoză (P. A. Levene și J. K. Senior, 1916; A. Bendick și G. C. Clements, 1953).

Vicina poate fi identificată prin cromatografie pe hîrtie (S.M. Patrige, 1949).

SUBSTANȚE ÎNRUDITE CU NUCLEOZIZII. Sînt considerate ca substanțe înrudite cu nucleozizii substanțe formate dintr-o componentă cu azot și un derivat al unei monoglucide.

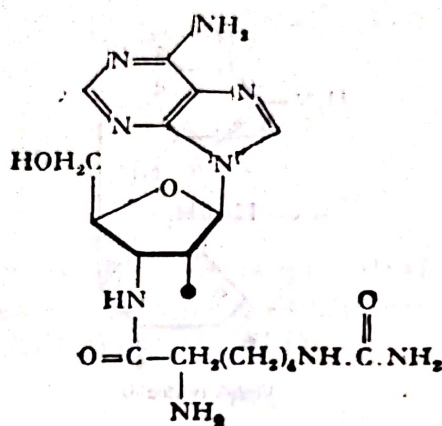
Adenin-tiometilpentoizidul a fost izolat din drojdie (J. A. Mandel și E. K. Duncan, 1912; U. Suzuki și T. Mori, 1924/25; P. A. Levene și H. Subotka, 1925; G. Wendt, 1942).



Cristalizează din apă sub formă de ace sau prisme, p.t. 212–214°C, $[\alpha]_D^{20} + 12,15^\circ$ (H₂SO₄ 1%).

Adenin-tiometilpentozidul a fost obținut și prin sinteză (F. Weygand și O. Trauth, 1951), dovedindu-se că tioglucida participantă este 5-metiltio-D-riboza.

Din *Cordyceps militaris* a fost izolat nucleozidul, homocitrulilamino-adenozină (N.M. Kredich și A. Y. Guarino, 1961).



Homocitrulilaminoadenozină

Aminoacilderivați ai nucleozizilor au fost folosiți în sinteza unor polipeptide (S.A. Șabarova și colab., 1959).

NUCLEOTIDE (MONONUCLEOTIDE)

Prin nucleotide (mononucleotide) se înțeleg substanțe care au luat naștere prin esterificarea unui nucleozid cu una sau mai multe molecule de acid fosforic. În majoritatea nucleotidelor monoglucida este D-riboza sau 2-desoxi-D-riboza, esterificate cu acidul fosforic la C₃' sau C₅' și mai rar la C₂'. Atomii de carbon ai pentozei se numerează cu 1', 2' etc. pentru a-i distinge de numerotația atomilor de C și N, 1, 2 etc. din heterociclul purinic sau pirimidinic.

Unele nucleotide se găsesc libere în organismele vegetale sau constituie agonul unor enzime (nucleotid-coenzime), respectiv îndeplinesc funcția de enzime. Nucleotidele constituie sub formă de polinucleotide acizii nucleici, fiind astfel substanțe de mare importanță fiziologică.

Recent au fost obținute prin sinteză ribodinucleotide (F. Šorm și colab., 1961).

Se cunosc și numeroase alte nucleotide și analogi ai nucleotidelor naturale obținute sintetic prin diferite metode (V. N. Berezovski și R. V. Artemkina, 1962).

PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE GENERALE

Nucleotidele sînt substanțe bine cristalizate, ușor sau greu solubile în apă, optic active.

Prin hidroliză totală nucleotidele dau o pirimidină sau purină, D-riboză sau 2-desoxi-D-riboză și acid fosforic. Hidroliza menajată cu agenți chimici potriviți sau enzimatică poate duce la separarea acidului fosforic cu formare de nucleozid sau la scindarea în componenta cu azot și ester fosforic al pentozei. Ușurința cu care are loc hidroliza într-un sens sau altul este în funcție de locul de esterificare a pentozei cu acidul fosforic și de natura componentei cu azot în sensul celor arătate la proprietățile nucleozizilor (p. 494).

Multe nucleotide formează săruri caracteristice îndeosebi cu brucina și stricinina.

Nucleotidele și nucleozizii prezintă spectre în IR care pot servi la identificarea lor (C.L.Angell, 1961).

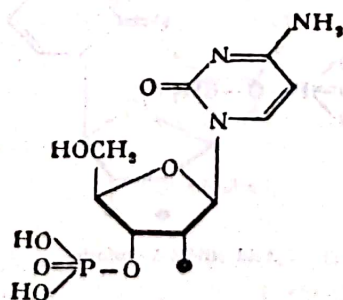
RIBO-NUCLEOTIDE

Ribo-nucleotide se găsesc în organismele vegetale libere, sau ca și componente ale acizilor nucleici, din care se pot obține prin hidroliză amoniacală, alcalină sau mai rar acidă.

Acidul fosforic se găsește legat în ribo-nucleotide de atomul de carbon 3 sau 5, mai rar 2 al D-ribozei.

Pentru stabilirea configurației specifice a D-ribofuranozei din nucleotide s-a făcut uz recent de spectrele de rezonanță proton-magnetică (Ch. D.Jardetzky, 1962).

PIRIMIDIN-RIBO-NUCLEOTIDE. Acidul citidilic (acid citozilic, acid citidin-3'-fosforic) a fost obținut prin hidroliza acizilor nucleici din drojdie



Acid citidilic

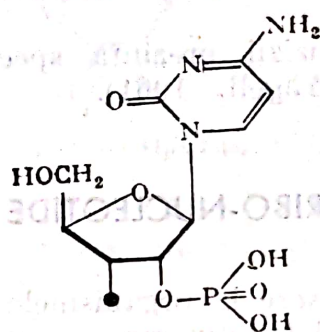
și din germenii de grâu (P.A. Levene și W.A. Jacobs, 1911; S.J. Thannhauser și G. Dorfmueller, 1918; H.O. Calvery și O.B. Remsen, 1927; H. Bredereck și G. Richter, 1938).

Acidul citidilic, greu solubil în apă, cristalizează din alcool 50 % sub formă de prisme, p.t. 230—233°C, $[\alpha]_D^{20} + 48,5^\circ$ (apă). Formează sare cu brucina și sare de bariu.

Sub acțiunea acidului azotos acidul citidilic este transformat în acid uridilic (H.Bredereck, 1934). Acidul citidilic a fost obținut și prin sinteză (H.Bredereck și colab., 1940).

Acidul citidilic se separă în general greu din amestec cu alte nucleotide; rezultate bune au fost obținute prin metoda de absorbție pe schimbători de ioni (L.A.Filipova și M. N. Prokofiev, 1960).

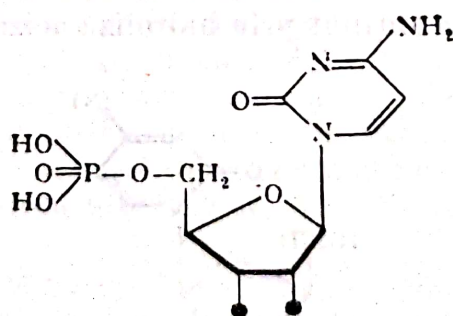
Acidul citidilic a (acid citidin-2'-fosforic) apare în cantitate mică alături de acidul citidilic în hidrolizatele acizilor nucleici din drojdie (L.F. Cavaliere, 1952).



Acid citidilic a

Se obține din etanol diluat în stare cristalină, p.t. 238—240°C (cu descomp.), $[\alpha]_D^{20} + 20,7^\circ$ (apă).

Acidul citidin-5'-fosforic a fost găsit în microorganisme și anume în drojdie (E.Cabib și colab., 1953; H.Schmitz, 1954), *Lactobacillus arabi-*

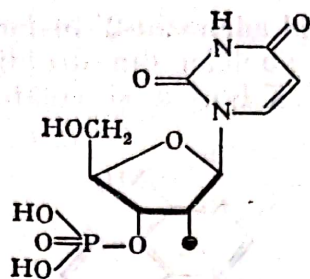


Acid citidin-5'-fosforic

nosus (J.Baddiley și A.P.Mathias, 1954) și *Penicillium chrysogenum* (A. Ballio și colab., 1956).

În *Lactobacillus arabinosus* acidul fosforic din acidul citidin-5'-fosforic se găsește esterificat cu un poliol aciclic și anume cu glicerol sau cu adonitol (vol. II).

Acidul uridilic (acid uridin-3'-fosforic) a fost găsit alături de acidul citidilic în hidrolizatele acizilor nucleici din drojdie și din germenii de grâu



Acid uridilic

(P. A. Levene și W. A. Jacobs, 1911; S. J. Thannhauser și G. Dorfmueller, 1917; H.O. Calvery și D.B. Remsen, 1927; H. Bredereck și G. Richter, 1938; W. E. Cohn și E. C. Carter, 1950).

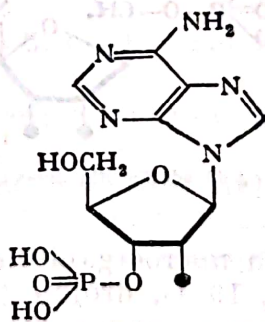
Acidul uridilic este ușor solubil în apă. Din alcool metilic cristalizează în prisme lungi, p.t. $198,5^{\circ}\text{C}$ (cu descomp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 9,5^{\circ} \dots + 14,5^{\circ}$ (apă). Cu brucina formează sare greu solubilă.

Acidul uridilic a fost obținut și prin sinteză.

Acidul poliuridilic accelerează în mod specific sinteza polifenilalaninei din fenilalanină (M. W. Nirenberg și J. H. Matthaei, 1961).

Acidul uridin-5'-fosforic, analog construit cu acidul citidin-5'-fosforic însoțește pe acesta în *Lactobacillus arabinosus* și *Penicillium chrysogenum*.

PURIN-RIBO-NUCLEOTIDE. Acidul adenilic din drojdie (acid adenilic b, acid adenzin-3'-fosforic) a fost obținut mai întâi prin hidroliza acizilor



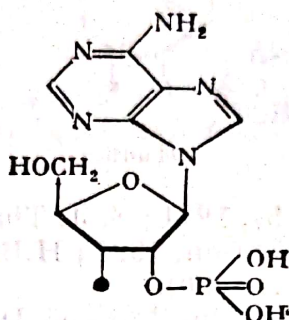
Acid adenilic b

nucleici din drojdie (P.A. Levene, 1918; W. Jones și R.P. Kennedy, 1919; H. Stendel și E. Peiser, 1923; P. A. Levene și St. A. Harris, 1933). A fost găsit apoi în polenul unor flori (K. Okunuki, 1951) și în micelul de *Penicillium chrysogenum* (D.A. Kita și W.H. Peterson, 1953).

Acidul adenilic b cristalizează din apă sub formă de ace, p. t. $191-195^{\circ}\text{C}$ (cu descomp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{50} - 41,8^{\circ}$ (apă). Formează săruri cu stricnina și brucina.

Prin hidroliza totală a acidului adenilic b se obține adenină, D-riboză și acid fosforic, iar prin hidroliză menajată adenină și acid 3-ribofosforic.

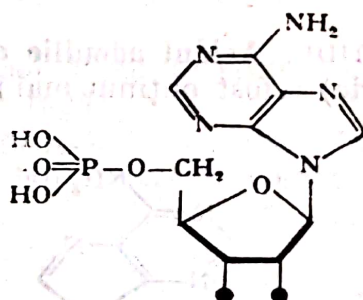
Acidul adenilic a (acid adenozin-2'-fosforic) însoțește acidul adenilic b în hidrolizatele acizilor nucleici din drojdie (C.E.Carter, 1950; D.M. Brown și colab., 1953; J.X.Khym și colab., 1954).



Acid adenilic a

Acidul adenilic a poate fi obținut în stare cristalină din apă, p.t. 183°C.

Acidul adenilic din mușchi (acid adenozin-5'-fosforic) izolat mai întâi din țesuturi animale, îndeosebi din mușchi (G.Embden și colab., 1927,



Acid adenilic din mușchi

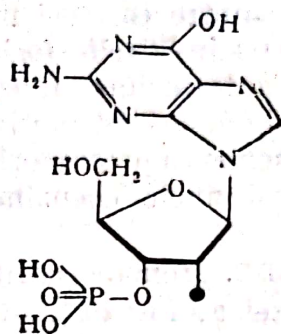
1929), a fost găsit apoi și în microorganisme, ca *Lactobacillus arabinosus* (J.Baddiley și A.P.Mathias, 1954), drojdie (E.Cabib și colab., 1953; H. Schmitz, 1954) și *Penicillium chrysogenum* (A. Ballio și colab., 1956).

Acidul adenilic din mușchi se obține comod prin fosforilarea enzimatică a adenozei (P.Ostern și colab., 1938).

Acidul adenilic se obține cristalin din alcool apos, p.t. 196—200°C, $[\alpha]_D^{20}$ —47,5° (NaOH dil.) și —50° (formamidă). Formează o sare cristalină cu acridina (Th.Wagner-Jauregg, 1936).

Recent a fost găsită în frunzele de bumbac o adenin-nucleotidă care dă prin hidroliză adenină, D-glucoză și acid fosforic în raport de 1 : 1 : 1 (P. H.Plaisted și R.B.Reggio, 1962). Nu se cunoaște încă modul în care sînt legate între ele cele trei componente.

Acidul guanilic (acid guanozin-3'-fosforic), izolat pentru prima dată din pancreas (O.Hammersten, 1893), a fost găsit printre produșii de hidroliză ai acizilor nucleici din drojdie (W.Jones și colab., 1912, 1914, 1924),



Acid guanilic

din frunzele de ceai, din germenii de grâu (O.Calvery și D.B.Remsen, 1927) și din germenii de secară (M.Behrens, 1938). A fost obținut și prin hidroliza acizilor nucleici din virusul mozaic al tutunului (E. C. Schwerdt și H.S. Loring, 1947).

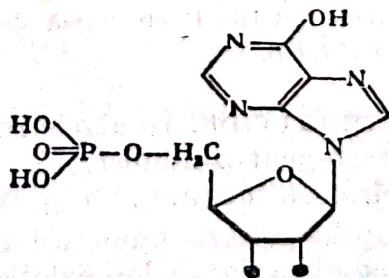
Acidul guanilic cristalizează din apă, în care este ușor solubil la cald, sub formă de ace lungi prismatice, p.descomp. 180°C, $[\alpha]_D^{25} -8,0^\circ$ (apă). Cu brucina formează sare.

Acizii hidrolizează acidul guanilic total, dând guanină, D-riboză și acid fosforic. Prin hidroliză menajată în mediu amoniacal sau neutru se obține guanozină și acid fosforic. Prin desaminare acidul guanilic trece în acid xantilic care reprezintă esterul 3'-fosforic al xantozinei (v. p. 497). (P. A. Levene și St. A. Harris, 1932).

Acidul guanilic a fost obținut și prin sinteză (J.M.Gulland și G.I. Hobday, 1940).

Acidul guanozin-5'-fosforic însoțește în microorganisme acizii citidin-5'-fosforic și uridin-5'-fosforic.

Acidul inozinic (acid inozin-5'-fosforic), izolat mai întâi din extract de carne de către J.Liebig (1847), a fost găsit în drojdie (E.Cabib și colab., 1953) și în *Penicillium chrysogenum* (A.Ballio și colab., 1956).



Acid inozinic

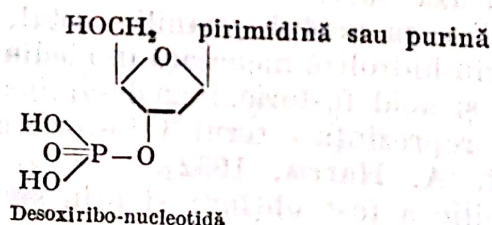
Acidul inozinic se obține sub formă sirupoasă.

Acidul inozinic se formează la desaminarea acidului adenilic din mușchi (G. Embden și G. Schmidt, 1929).

Răspândiți în diferite organe vegetale se găsesc o serie de acizi ribonucleozid-di- și tri-fosforici, dintre care cei mai bine cunoscuți sînt **acizii adenozin-5'-difosforic și adenozin-5'-trifosforic**. Acești acizi nucleozid-poli-fosforici îndeplinesc funcția de enzime transmițătoare de acid fosforic și de energie și sînt tratați pentru aceste motive la capitolul despre enzime (v. p. 623). Ei constituie de asemenea precursori în biosinteza acizilor nucleici. Structură nucleotidică au și unele coenzime (v. p. 632).

DESOXIRIBO-NUCLEOTIDE. Monodesoxiribo-nucleotide, cu acidul fosforic la C₃ al 2-desoxi-D-ribozei, au fost obținute prin hidroliza enzimatică a acizilor nucleici din glandele timus (W. Klein și S. J. Thannhauser, 1933—1935). Hidroliza a fost executată în prezență de arseniați pentru a anihila acțiunea nucleotidazei care ar hidroliza legătura desoxiribo-fosforică și ar transforma desoxiribo-nucleotidele în desoxiribo-nucleozizi (v. p. 498).

Deoarece desoxiribo-nucleotide nu au fost obținute pînă în prezent decît din acizii nucleici de origine animală, ele vor fi numai amintite. Ele corespund formulei generale



Acidul desoxiribo-adenilic a fost obținut sub formă de sare secundară de calciu, p. stringere 200°C, $[\alpha]_D^{19} - 38^\circ$ (apă). Formează sare cu brucina.

Acidul desoxiribo-citidilic cristalizează sub formă de prisme lungi, p.t. 183—187°C, $[\alpha]_D^{21} + 35^\circ$ (apă).

Acidul desoxiribo-guanilic a fost obținut la temperaturi joase din sarea sa de bariu, sub formă de prisme lungi, grupate în fascicule, ușor alterabile. Sarea de bariu se descompune la 200°C, $[\alpha]_D^{19} - 31,1^\circ$ (apă).

Acidul desoxiribo-timidilic a fost izolat sub formă de sare secundară de bariu, p. stringere 225—230°C, $[\alpha]_D^{21} - 4,4^\circ$ (apă).

NUCLEOTIDE CU ALTE GLUCIDE. În algele roșii *Porphyra perforata* au fost identificați L-galactozo-guanozindifosfatul, D-manozo-guanozindifosfatul și adenozin-3', 5'-pirofosfatul (J. C. Su și W. Z. Hassid, 1960).

Au fost preparați prin sinteză numeroși analogi ai componentelor acizilor nucleici și s-a studiat acțiunea lor fiziologică (F. Šorm și colab., 1959—1963).

ACIZI NUCLEICI

Acizii nucleici sînt D-ribo- sau 2-desoxi-D-ribo-polinucleotide macromoleculare. Ei se găsesc liberi sau sub formă de nucleoproteide în toate ţesuturile animale şi vegetale, în cantitate mai mare în nucleeele celulare şi în citoplasmă. Ei constituie gruparea prostetică a nucleoproteidelor (v. p. 311). Importanţa biologică a acizilor nucleici este deosebit de mare.

Acizii nucleici au fost izolaţi mai întîi din sperma de somon (F. Miescher, 1869) şi găsiţi apoi pentru prima dată în regnul vegetal în drojdie de către R. Altmann (1889), care a propus pentru aceste substanţe numele de acizi nucleici.

S-a crezut mai de mult că acizii nucleici din regnul vegetal ar conţine D-riboză, iar cei din regnul animal 2-desoxi-D-riboză. Astăzi se ştie că D-ribo-polinucleotide şi 2-desoxi-D-ribopolinucleotide se găsesc — câteodată numai în cantitate foarte mică — universal răspîndiţi în regnul vegetal şi animal (T. Caspersson şi colab., 1940/41).

În timpul din urmă s-au obţinut polinucleotide prin sinteze enzimice (G. R. Barker şi colab., 1957, 1961; A. Stevens, 1961 ş. a.).

PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE GENERALE

Acizii nucleici sînt substanţe incolor sau slab gălbuie, cu aspect de pulbere, în general greu solubile în apă rece, dar solubile sub formă coloidă în soluţii slab alcaline (pînă la pH 9). Acizii desoxiribonucleici au tendinţă pronunţată de a forma geluri.

Acizii nucleici precipită din soluţiile lor coloide sub formă de flocoane la adăugare de acizi anorganici sau organici. Aceeaşi acţiune o exercită şi etanolul 50—70%, îndeosebi în prezenţă de cantităţi mici de sulfat de magneziu sau de amoniu.

În ultraviolet acizii nucleici prezintă spectre de absorbţie caracteristice care se datoresc pirimidinelor şi purinelor din moleculă (v. p. 478). Soluţiile acizilor nucleici prezintă fluorescenţă, care se datoreşte adeninei şi guaninei (L. S. Agroskin şi colab., 1961).

S-a constatat că acizii desoxiribonucleici manifestă proprietăţi de semiconductori (D. D. Eley şi colab., 1962/63).

Greutăţile moleculare ale acizilor nucleici se situează între $1,3 \times 10^3$ şi $7,7 \times 10^6$.

Din drojdie au fost obţinuţi acizi ribonucleici cu greutate moleculară mică (R. Monier şi colab., 1960).

Prin hidroliză în mediu slab alcalin se obţine mai întîi o scindare a macromoleculelor acizilor nucleici în fragmente numite oligonucleotide, formate dintr-un număr mic de nucleotide, care sînt hidrolizate mai departe pînă la mononucleotide (v. p. 502).

Supuşi acţiunii amoniacului sub presiune sau acţiunii unor enzime hidrolizante (nucleaze) acizii nucleici sînt hidrolizaţi cu formare de nucleozizi (v. p. 493) şi acid fosforic.

Acizii minerali tari, cum este acidul sulfuric, produc hidroliza totală a acizilor nucleici cu formare de pirimidine, purine, pentoză și acid fosforic.

Prin hidroliza în anumite condiții a acizilor desoxiribonucleici s-a obținut o separare a purinelor, cu formare de acid apurinic, a cărui degradare cu KOH duce la formare de oligonucleotide și de fosfați ai unor aldehide nesaturate (C. R. Bayley și colab., 1961).

A fost descrisă o metodă pentru determinarea resturilor terminale în acizii ribonucleici, care folosește alcooliza catalizată de baze (D. Lipkin și colab., 1962). O degradare în etape se poate obține și prin oxidare catalitică (G. P. Moss și colab., 1963).

Ca și nucleoproteidele, acizii nucleici au proprietatea de a încorpora aminoacizi (P. Cohn, 1959; O. P. Samarina și colab., 1960; E. H. Allen și colab., 1960 ș. a.).

Cu coloranți bazici acizii nucleici dau combinații greu solubile. Datorită acestei proprietăți acizii nucleici sînt răspunzători pentru „bazofilia” nucleelor celulare, adică pentru posibilitatea de a fi colorate cu albastru de metilen și alți coloranți bazici.

Radiațiile ionizante distrug pirimidinele și purinele din acizii nucleici, în primul rînd timina și apoi guanina (G. Hens, 1960). Acizii desoxiribonucleici suferă depolimerizări sub acțiunea undelor ultrasonore (G. A. Dvorkin și I. E. Elpiner, 1960).

COMPOZIȚIE ȘI STRUCTURA

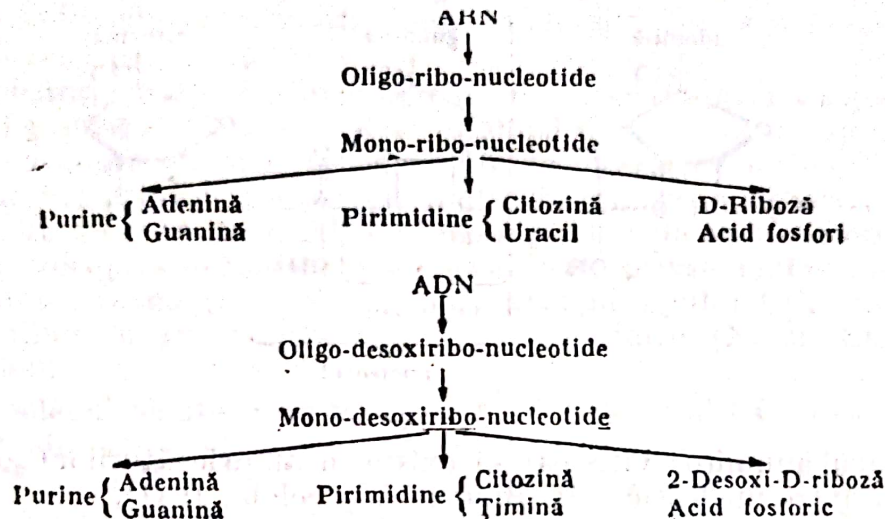
Unitățile structurale ale acizilor nucleici sînt mononucleotidele care au fost descrise în paragraful precedent (v. p. 502). Se disting două grupe de acizi nucleici: acizi D-ribo-nucleici, notați prescurtat ARN, constituiți din ribo-nucleotide, și acizi 2-desoxi-D-ribo-nucleici, ADN, constituiți din desoxiribo-nucleotide. ARN se găsește în primul rînd în nucleoli și în citoplasmă, iar ADN în cromatină și cromozomii din nucleele celulare. Deoarece ARN au fost izolați mai întîi din drojdie ei poartă și numele de acizi nucleici din drojdie, iar ADN izolați mai întîi din glanda timus se numesc acizi nucleici din timus.

Acizii nucleici conțin 9,5—10% fosfor și 15% azot.

S-a găsit că ARN din microzomii din plantule de mazăre conțin și Mg și Ca, probabil sub formă de fosfat (P. O. P. Ts'o și colab., 1958).

La formarea macromoleculelor acizilor nucleici participă de obicei patru nucleotide diferite care se deosebesc între ele prin componenta cu azot participantă. Pirimidinele care se găsește în acizii nucleici sînt în cazul ARN de obicei citozina și uracilul și în cazul ADN citozina și timina, iar purinele sînt în cazul ARN cît și în cazul ADN adenina și guanina. Aceste componente cu azot apar alături de pentoză și acid fosforic ca

produși ai hidrolizei totale a acizilor nucleici care parcurge următoarele etape :

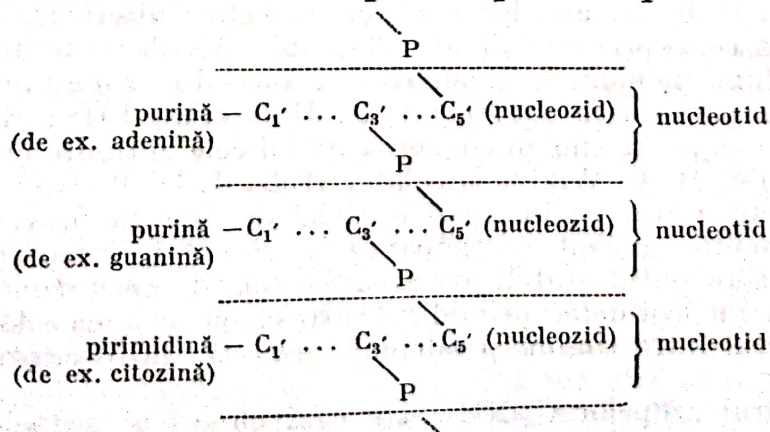


În cazul unor ADN din bacterii, virusuri și bacteriofagi s-au găsit printre produși de hidroliză și cantități mici de alte componente cu azot și anume 5-metil-citozină (v. p. 481), 5-hidroximetil-citozină (v. p. 482) și 6-metilamino-purină (v. p. 487). În ADN din bacteriofagi T2, T4, T6, 5-hidroximetil-citozina este parțial cuplată cu D-glucoza (R. L. Sinsheimer, 1954, 1956 ; E. Volkin 1954 ; M. A. Jesaitis, 1957/58).

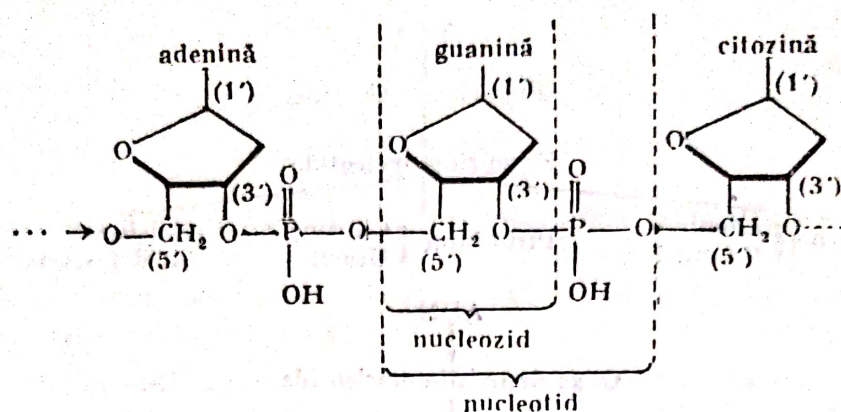
Timina poate fi înlocuită în ADN din bacterii până la 50% cu 5-bromuracil (A. Wacker, 1960).

5-Metil-citozina a fost găsită și în ARN din germenii de grâu (D. B. Dunn, 1960).

Legătura între nucleotide în lanțul polinucleotidic al acizilor nucleici se face prin acidul fosforic, care apare ca o punte de legătură de natură esterică între două resturi de nucleozid. Legătura se stabilește între C_{3'} al unui nucleozid și C_{5'} al celuilalt (D. M. Brown și A. R. Todd, 1952). Schematic, indicînd numai atomii de carbon ai pentozei interesați în legătura intermoleculară și reprezentînd acidul fosforic prin P, un fragment din molecula unui acid nucleic se poate reprezenta precum urmează



Un fragment din molecula de ADN poate fi redat mai exact



În cazul anumitor ARN par să existe în afara legăturilor C_3' și C_5' și legături C_2' între nucleotide (H. Bredereck și colab., 1941).

În cunoașterea mai exactă a constituției acizilor nucleici se pune și problema succesiunii diferitelor nucleotide în lanțul polinucleotidic și reprezentarea cantitativă a diferitelor purine și pirimidine participante.

Succesiunea exactă a nucleotidelor în diferiții acizi nucleici este încă o problemă deschisă. Ea ar putea fi lămurită prin degradări în etape ale acizilor nucleici, ceea ce s-a putut realiza mai întâi în cazul unor trinucleotide (P. R. Whitefeld, 1954). S-a putut stabili că succesiunea nucleotidelor în ADN de origine diferită este diferită.

Recent a fost realizată degradarea în etape a acizilor desoxiribonucleici sub acțiunea apei oxigenate în prezență de catalizator de platină dezactivat (J. P. Vizsolyi și G. M. Tener, 1962).

Pentru determinări de secvență în acizii nucleici prezintă perspective încercările de degradări sub acțiunea hidroxilaminei (N. K. Kocetkov și colab., 1962).

Prin hidroliza fermentativă a acizilor nucleici s-au obținut tetranucleotide formate din 4 nucleotide diferite, conținând adenină, guanină, citozină și timină (R. Feulgen, 1935; F. G. Fischer și colab., 1941—1943). Aceasta a dus la concepția asupra existenței unor unități structurale tetranucleotidice în molecula acizilor nucleici. Cercetări ulterioare au dovedit însă că această concepție trebuie abandonată, unitățile structurale ale acizilor nucleici fiind mononucleotidele care se succed într-o anumită ordine.

Datele analitice mai exacte (R. D. Hotchkiss, 1948; E. Visser și E. Chargaff, 1948), care sînt în concordanță cu cele obținute în cercetările cu radiații X (M. H. F. Wilkins și colab., 1953; J. D. Watson și F. H. C. Crick, 1953), au arătat că în acizii nucleici de diferită proveniență cele patru componente cu azot participante se găsesc în proporții diferite. Pentru ADN s-au putut stabili următoarele relații cantitative:

- suma nucleotidelor pirimidinice este egală cu suma celor purinice,
- raportul între timină și adenină respectiv între citozină și guanină este 1,
- numărul grupelor C_6-NH_2 este egal cu cel al grupelor $C_6=O$,

d) se disting două tipuri de ADN: tipul AT la care conținutul în adenină-timină întrece pe cel în guanină-citozină și tipul GC, care se întâlnește îndeosebi în microorganisme, unde situația este inversă ca la tipul AT.

Constituția ARN este de asemenea mai variată decât s-a crezut mai demult. De exemplu ARN izolați din embrionii de grâu, numiți acizi tritico-nucleici, nu sînt identici cu cei din drojdie. ARN izolați din drojdii crescute în condiții diferite au constituție diferită (K. Dimroth și L. Jäenicke, 1950). Ca și în cazul ADN se disting ARN de tipuri diferite. ARN izolați din coleoptile de mazăre și din plastide din frunze de floarea-soarelui, trifoi, spanac, tutun și sfeclă de zahăr aparțin tipului GC, nucleotidele purinice fiind în exces față de cele pirimidinice (N. M. Sisakian și colab., 1960).

În polenul plantelor au fost găsiți ARN de tipul GC în cantitate de 0,6—1,2% din substanța uscată (B. F. Vaniuşin și D. Fais, 1961).

ARN și ADN din plantele superioare prezintă în general o variabilitate mai mică decât cei din bacterii, ceea ce a fost dovedit prin cercetarea ARN și ADN din numeroase plante superioare (Ss. O. Urison și A. N. Belozerski, 1959). La bacterii s-a găsit că ADN prezintă o specificitate în compoziție caracteristică pentru diferitele specii, pe cînd compoziția ARN variază mult mai puțin de la o specie la alta (A. S. Spirin, 1957).

ADN din bumbac, porumb, floarea-soarelui, grâu și arachide aparțin tipului adenină/timină (D. R. Ergle și R. R. H. Katterman, 1961).

În ciupercile inferioare *Lichtemia* sp. s-au găsit ARN de tipul AU (B. F. Vaniuşin și A. N. Belozerski, 1960). Majoritatea celorlalte ciuperci conțin ARN de tipul GC (S. O. Urison și A. N. Belozerschi, 1960). În diferitele alge par să existe ADN de același tip, în care însă succesiunea nucleotidelor în moleculă este diferită (G. P. Serenkov și M. V. Pahojnova, 1960).

Acizii nucleici de origine diferită se deosebesc însă nu numai prin reprezentarea cantitativ diferită a nucleotidelor ci și prin succesiunea lor și prin mărimea și forma moleculelor.

Din drojdie a fost izolat un ARN solubil, care se diferențiază de alți ARN prin conținutul în acid pseudouridilic (S. Osawa, 1960).

Pentru ARN s-au găsit greutatea moleculară între 25 000 și 1 000 000 iar pentru ADN între 500 000 și 8 000 000. În citoplasmă apar ARN cu gr. mol. relativ mică, numiți ARN solubili sau de transfer (sARN) și ARN cu gr. mol. mai mare, dar cu viață foarte scurtă, de cel mult câteva minute, numiți ARN mesageri (mARN). Tot în citoplasmă se găsesc ARN cu gr. mol. mare sub formă de nucleoproteide constituind ribozomii, care împreună cu sARN și mARN joacă un rol fundamental în biosinteza proteidelor. Cercetări cu radiații X au demonstrat că sARN cristalizați obținuți din drojdie au structura helicoidală arătată în cele ce urmează (M. Spencer și colab., 1962).

Moleculele de ARN și ADN pot exista teoretic în numeroase conformații (R. Langridge și colab., 1950; M. H. F. Wilkins, 1961).

Moleculele ADN sînt în mod cert neramificate; în cazul ARN există unele indicații mai vechi că ar fi ramificate, dar cercetări mai noi (R. A. Cox și colab., 1956) indică și în acest caz o structură neramificată.

Cercetările röntgenografice (v. p. 512) au dat primele indicații asupra structurii spațiale a acizilor nucleici. Informații asupra microstruc-

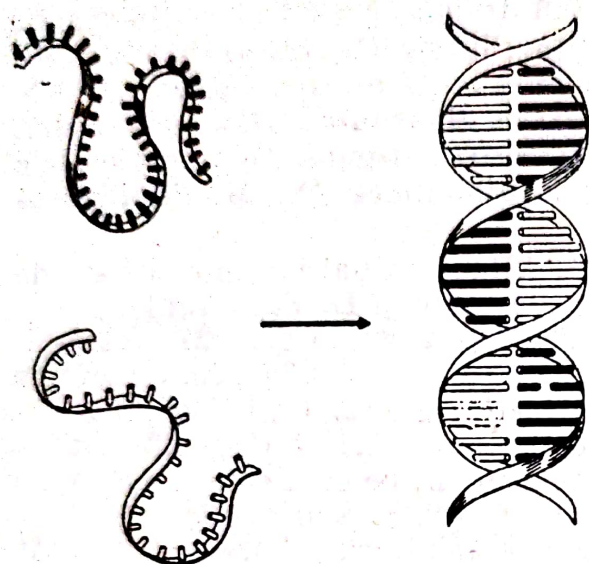
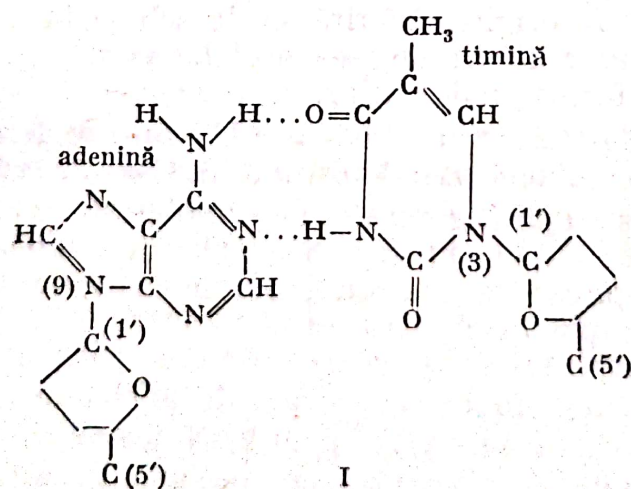


Fig. 18.— Schema unui sistem dublu elicoidal.

resturile purinice sau pirimidinice de exemplu în cazul ADN între restul de adenină a unei molecule și cel de timină a altei molecule și în mod analog între restul de guanină și cel de citozină, conform schemelor de mai jos I și II

turii acizilor nucleici se obțin și din studiul dispersiei rotatorii în ultraviolet (J. R. Fresco și colab., 1960/61). S-au obținut imagini ale ADN cu ajutorul microscopului electronic (N. A. Kiselev și N. N. Nikolaeva, 1961). S-a ajuns la părerea că două molecule filiforme polinucleotidice ar fi răsucite sub formă de spirală în jurul unei axe comune în sens opus, formînd un sistem dublu elicoidal. Resturile purinice sau pirimidinice ar fi așezate perpendicular pe axa longitudinală în interiorul elicei duble, după cum este arătat în figura 18 (După A. Rich, 1958).

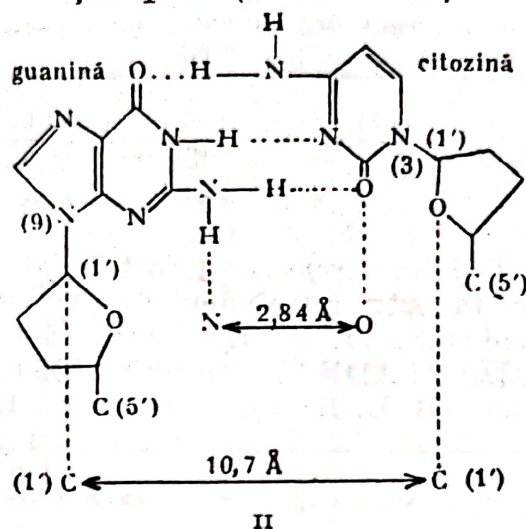
Cele două molecule elicoidale sînt legate prin punți de hidrogen care se stabilesc între



Existența legăturilor de hidrogen între resturile ureidice a putut fi confirmată în cazul ARN din bacterii și drojdii prin titrări electrometrice (R. A. Cox și colab., 1956).

Pentru diametrul dublei elice se admite lungimea de $18\text{\AA}$ și pentru un pas al elicei $34\text{\AA}$.

Există indicații asupra existenței unei corelații între structura helix a acizilor nucleici și rotația optică (J. R. Fresco, 1961).



Structura acizilor nucleici arătată mai sus, dedusă din cercetarea proprietăților acizilor nucleici naturali, a găsit un puternic sprijin în proprietățile și comportările unor polinucleotide obținute *in vitro* prin sinteze enzimatică. Dacă se amestecă soluțiile sărurilor de sodiu ale unor acizi poliadenilici cu cele ale unor acizi poliuridilici obținuți prin polimerizarea enzimatică a acizilor adenilici și uridilici, se constată că viscozitatea amestecului crește foarte mult. Din aceste soluții se pot obține fibre viscoase, ale căror spectre de radiații X indică existența unui sistem dublu elicoidal (A. Rich și D. R. Davies, 1956).

S-au putut obține de asemenea prin sinteze enzimatică ARN și ADN din acizi nucleozid-polifosforici (M. Grunberg Mango și S. Ochoa, 1955; A. Kornberg și colab., 1957—1959). În cazul ADN este necesară în aceste sinteze prezența inițială a unei anumite cantități de ADN natural de origine animală sau vegetală. Prin analiza cromatografică a produșilor de hidroliză alcalină sau enzimatică s-a putut demonstra că ARN și ADN sintetici au o compoziție foarte apropiată de acizii nucleici naturali (L. A. Heppel și colab., 1958; L. R. Lehman și colab., 1958). În tabelele 58 și 59 sînt prezentate cîteva date comparative privind raportul între pirimidine și purine al unor ARN și ADN naturali și sintetici.

Tabela 58
Raportul între pirimidine și purine al unor ARN naturali și sintetici

Componenta cu azot	ARN		
	din azotobacter	Prep. sintetic 1	Prep. sintetic 2
Adenină	1,00	1,00	1,00
Guanină	1,30	1,16	1,25
Uracil	0,73	0,66	0,69
Citozină	0,90	0,72	0,73

Tabela 59

Raportul între pirimidine și purine al unor ADN naturali și sintetici

Componenta cu azot	ADN			
	Din <i>Mycrob. phlei</i>	Prep. sintetic	Din bacteriofag T2	Prep. sintetic
Adenină	0,65	0,66	1,31	1,33
Guanină	1,35	1,34	0,67	0,69
Timină	0,66	0,65	1,32	1,29
Citozină	1,34	1,37	0,70	0,70

Din frunzele de *Trifolium repens* au fost izolați ARN sub formă de nucleoproteide, în care raportul între adenină, guanină, uracil și citozină este de 0,95 : 1,32 : 0,88 : 0,84 (J. W. Lyttleton, 1960).

Din alge au fost izolați ADN în care pirimidinele și purinele se găsesc în următorul raport (B. B. Biswas și J. Myers, 1960) :

	Guanină	Adenină	Citozină	Timină	G/C	A/T	Pur./Pirim.
<i>Anacystis nidulans</i>	32,5	23,5	25,5	18,5	1,27	1,27	1,27
<i>Chlorella ellipsoidea</i>	32,0	22,0	23,0	22,0	1,50	1,00	1,22

A fost cercetată de asemenea compoziția nucleotidelor din ARN ai algelor verzi *Dunaliella salina* și ai altor alge (M. V. Pakhmovă și G. P. Serenko, 1962 ; G. P. Serenko și N. S. Vladicenskaia, 1962).

Prin studiul spectrelor de radiații X s-a putut pune în evidență structura dublu-eliceoidală a preparatelor sintetice și existența legăturilor de hidrogen între perechi complementare de resturi purinice sau pirimidinice (R. C. Warner și E. Breslow, 1958 ; S. Ochoa, 1960).

Formarea structurilor dublu elicoidale ale acizilor nucleici este influențată de pH-ul mediului, fiind favorizată de pH < 7 (J. R. Fresco și colab., 1957, 1959).

Din acid polidesoxiriboguanilic și acid poliribocitidilic s-a obținut un complex elicoidal hibrid (R. K. Ralph și H. G. Khorana, 1961).

S-au mai obținut desoxiriboadenozinpolinucleotide plecând de la N-benzoildesoxiriboadenozin-5'-fosfat (R. K. Ralph și H. G. Khorana, 1961). Se cunosc și alte sinteze de polinucleotide (H. G. Khorana și colab., 1958—1962).

În anumite condiții experimentale se poate obține sub acțiunea radiațiilor ionizante sau sub acțiunea unor enzime o rupere în două a formației dublu elicoidale și anume atunci când cele două molecule elicoidale unite prin punți de hidrogen sînt rupte în locuri așezate față în față. Dacă însă locurile de rupere sînt distanțate între ele prin 2 sau 3 perechi de legături de hidrogen, dubla elice nu se rupe în două ci are loc numai o diformare a ei (K. A. Stacey, și P. Alexander, 1956 ; C. A. Thomas, 1956).

Prin tratarea cu HNO₂ a ARN izolați din virusul mozaic al tutunului s-a putut obține înlocuirea grupelor amino din resturile pirimidinice

sau purinice participante cu grupări hidroxil fără ca lanțul polinucleotidic să sufere alte modificări. În felul acesta resturile de adenină sînt transformate în resturi de hipoxantină, cele de guanină în xantină și cele de citozină în uracil. Se obțin astfel ARN cu proprietăți biologice modificate (H. Schuster și G. Schramm, 1960; G. Grier și K. W. Mundry, 1960). A fost obținută incorporarea enzimatică a acizilor adenilic și citidilic în acizi ribonucleici și a 2-aminopurinei în acizi desoxiribonucleici (J. Y. Furth și colab., 1961; H. Gottschling și E. Freese, 1961).

Iradieră bacteriilor cu radiații ultraviolete determină o inhibire temporală a biosintezei ADN; după reînceperea biosintezei, ADN nou formați au o structură modificată (A. Kelner, 1953; D. Kanazis și colab., 1956, 1959; M. G. Ord și L. A. Stoken, 1960; T. Hudnik-Plevnik și L. A. Stocken, 1961).

RĂSPÎNDIRE ÎN REGNUL VEGETAL

Date concrete asupra existenței diferiților nucleozizi, nucleotide și acizi nucleici în plante superioare și inferioare au fost prezentate în paragrafele precedente la descrierea diferiților reprezentanți.

Țesuturile vegetale conțin în general cantități destul de mari de acizi nucleici, îndeosebi sub formă de nucleoproteide. După cum s-a arătat în introducere sînt mai bogate în acizi nucleici nucleeele celulare și citoplasma. Se pare că ARN din citoplasmă sînt sintetizați în nucleu și transmiși apoi citoplasmei (L. Goldstein și W. Plant, 1955). Există totuși indicații recente că ARN sînt sintetizați atît în nucleu cît și în citoplasmă (H. Harris și L. F. La Cour, 1963). În fracțiuni plasmatice ale celulelor din vîrfurile de rădăcini de fasole și ceapă, în care nucleeele celulare au rămas nealterate, s-a găsit numai 26—27% din cantitatea totală de ADN în nucleu iar restul în grana. În germenii de grâu au fost găsiți acizi nucleici în cantitate de 3,5%, iar în frunzele proaspete 100 mg la 1 kg (T. B. Osborne și I. F. Harris, 1902).

Acizii nucleici suferă transformări în decursul dezvoltării plantei, de exemplu în procesul de încolțire (G. I. Semenenko, 1957). Conținutul în acizi nucleici al plantelor este influențat de factori externi (N. M. Sisakian și M. S. Odintov, 1960).

S-a constatat că plastidele din plantule etiolate de grâu și secară conțin o cantitate de trei ori mai mare de ARN decît plantulele expuse luminii (J. V. Szarkovski și T. Golaszewski, 1961).

În plante infectate cu virusuri se găsesc acizi nucleici ai virusurilor în cantități care pot ajunge pînă la 1g/kg material proaspăt.

În virusul mozaic al tutunului se găsesc 6%, iar în virusul mozaic galben al napului 35% ARN (R. Markham, 1953).

Prođuși de hidroliză ai nucleoproteidelor au fost găsiți și în solul arabil. Nu au putut fi identificați în sol acizi nucleici propriu-ziși, dar în acizii humici au fost găsiți derivați ai acizilor desoxiribonucleici (A. P. Adams și colab., 1954; G. Anderson, 1958).

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Nucleozizii și nucleotidele se extrag din țesuturi vegetale cu apă, la rece sau la cald. Pentru extragerea acizilor nucleici care se găsesc în țesuturile vegetale cuplați cu proteide este necesară separarea lor de suportul proteic, ceea ce se realizează prin extragerea cu soluții 0,1–2 molare de NaCl (A. E. Mirsky și A. W. Pollister, 1946). Acizii nucleici pot fi separați de cantități mici de proteide asociate prin agitarea soluțiilor lor coloide cu un amestec cloroform-alcool etilic 8 la 1 în volume (M. G. Sevag și colab., 1938). ARN se pot extrage comod din suc plasmatic obținut prin presare din țesuturi vegetale congelate (Zh. A. Medvedev și colab., 1960).

Complexul nucleoproteidic din nucleeele celulare se poate izola prin tratarea țesuturilor cu fenol la pH 6,0, urmată de centrifugare diferențială (G. P. Georghiev și V. L. Mantjeva, 1960). Pentru izolarea acizilor nucleici în scopuri analitice s-a recomandat o metodă de fracționare cu ajutorul fenolului (G. P. Remenskaia și G. P. Georghiev, 1960).

Izolarea ARN din drojdie se efectuează principal printr-o scurtă tratare a drojdiei cu alcalii și precipitarea acizilor nucleici cu acid acetic. ARN mai poate fi precipitat sub formă de sare de plumb greu solubilă.

Preparatele de ARN comerciale reprezintă fragmente ale moleculelor native, formate din aproximativ 30 mononucleotide, după cum arată determinările greutateilor moleculare (F. G. Fischer și colab., 1941; G. Schramm și colab., 1946).

ADN se izolează cel mai bine din glandele timus de vițel (P. A. Levene și L. W. Bass, 1933).

Nucleozizii, nucleotidele și acizii nucleici pot fi separați între ei și de alte substanțe datorită comportării lor cromatografice pe hîrtie sau pe coloana cu schimbători de ioni (R. Nilsson și M. Sjunnesson, 1961). Locurile ocupate pe hîrtia cromatografică pot fi puse în evidență prin iluminare cu lumină ultravioletă (E. R. Holiday și S. A. Johnson, 1949; R. Markham și J. D. Smith, 1949–1952; J. G. Buchanan și colab., 1950; W. E. Cohn și colab., 1950–1952; G. R. Wyatt, 1951).

Preparatele de ADN pot fi separate și purificate și prin cromatografie pe coloană (H. M. Klouwen și H. Weiffenbach, 1962).

Pentru identificarea produșilor de hidroliză ai acizilor nucleici a fost recomandată o metodă combinată de separare fracționată prin electro-dializă, urmată de identificarea cromatografică a diferitelor fracțiuni (E. K. Alimova și colab., 1961; M. Stachelin, 1961). Purinele și pirimidinele pot fi determinate direct pe hîrtia cromatografică fără eluare, prin analiza spectrelor de absorbție (T. N. Evreinova și L. S. Agroskin, 1960). Poate fi folosită și cromatografia în strat subțire (K. Randerath, 1961/62).

ARN dă reacția pentozelor cu orcină sau floroglucină și HCl. Cu reactivul Bial (500 cm³ HCl 33 %, 1 g orcină și câteva picături de soluție concentrată de FeCl₃) se obține o colorație verde intensă. Cu acest reactiv ADN dă o colorație roșie datorită prezenței 2-desoxi-D-ribozei.

A fost recomandată o metodă spectrofotometrică pentru stabilirea compoziției nucleotidelor în ARN (S. K. Vasilenko și colab., 1962).

Determinarea cantitativă a nucleozizilor, nucleotidelor și acizilor nucleici se face prin dozarea produșilor lor de hidroliză aplicînd metode gravimetrice, colorimetrice sau cromatografice (G. Schmidt și S. I. Thanhauser, 1945; J. D. Smith și R. Markham, 1950; A. Marshak și H. J. Vogel, 1950; G. R. Wyatt, 1951; A. S. Spirin și A. N. Belozerski, 1956 ș. a.). Se mai utilizează pentru dozarea acizilor nucleici și a produșilor lor de degradare electroforeza pe hîrtie (R. Markham și J. D. Smith, 1953). Cantitatea globală a acizilor nucleici poate fi determinată spectrofotometric (A. S. Spirin, 1958).

IMPORTANȚA FIZIOLOGICĂ

Nucleozizii și nucleotidele sînt importante ca etape intermediare în metabolismul acizilor nucleici și al nucleoproteidelor cît și ca componente ale unor enzime.

ADN joacă un rol hotărîtor în diviziunea celulară și ca purtători de caractere ereditare, fără a fi însă singurii factori care determină caracterele ereditare.

ARN le revine un rol determinant în sinteza proteidelor.

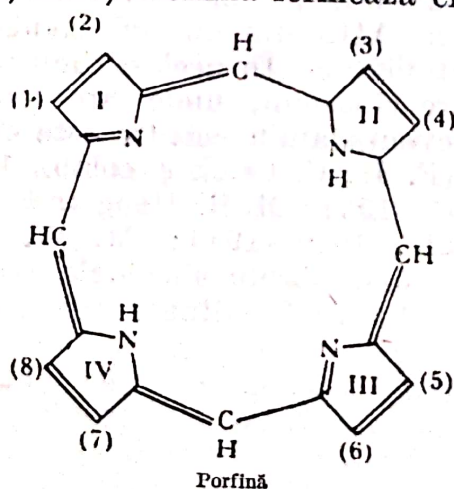
Se admite astăzi că mARN (v. p. 513) joacă rolul de transmițători ai informațiilor structurale privind succesiunea nucleotidelor („cod”), pe care le primesc de la ADN din nucleul celular, transmițîndu-le la ARN ribozomali din citoplasmă. În același timp sARN activează aminoacizii și îi dirijează spre ribozomi, unde are loc sinteza noului lanț polipeptidic în care secvența aminoacizilor este determinată de „codul” transmis prin mARN (F. H. C. Crick și colab., 1956—1963; P. C. Zamecnick și colab., 1956—1958; M. B. Haogland și colab., 1956—1959; J. D. Watson și colab., 1960—1963; M. W. Nirenberg și colab., 1961—1963 ș. a.). Moleculele dublu elicoidale ale ADN servesc drept matrită pentru sinteza ARN (G. Stant, 1958; G. Zubay, 1958; A. Rich, 1959).

Capitolul VIII

PORFIRINE ȘI ALȚI PIGMENȚI PIROLICI

Substanțele cu structură porfirinică sînt pigmenți universal răspîndiți în lumea vie. Majoritatea lor joacă un rol hotărîtor în procesele metabolice fundamentale din organismele vegetale și animale. Reprezentanții cei mai importanți ai porfirinelor naturale sînt clorofilele, hemul și coenzimele heminice.

Porfirinele derivă de la substanța macrociclică, numită porfină, formată din patru inele pirolice legate între ele în poziția α prin punți metenice (H. Fischer, 1927). Porfina formează cristale de culoare roșie,



care se descompun la temperaturi peste 360°C . Culoarea cristalelor se datorește sistemului de duble legături conjugate din moleculă.

Dublele legături pot ocupa în inelul porfinic poziții diferite, sistemul putînd exista sub diferite forme limită (P. Rothmund, 1939; F. Endermann, 1946; R. Ball și colab., 1946). În consecință cei doi atomi de hidrogen centrali nu ocupă în realitate o poziție bine definită, cele patru inele pirolice fiind echivalente. Porfina se reprezintă totuși cel mai convenabil prin formula de mai sus.

Porfina prezintă caractere aromatice, putînd fi halogenată, nitrată și sulfonată.

În natură se întâlnesc derivați de substituție ai porfinei cu substituenți în pozițiile β . Astfel de derivați poartă numele de porfirine. De cele mai multe ori porfirinele se găsesc în țesuturile vii sub formă de complecși cu metale legate de un suport proteic constituind heteroproteide din grupa cromoproteidelor (v. p. 306).

În organismele vii se găsesc și produși de degradare ai porfirinelor.

După ce structura unor porfirine a fost confirmată prin sinteză, a fost realizată și sinteza porfinei (H. Fischer și W. Gleim, 1936; P. Rothemund, 1935—1939).

PROPRIETĂȚI FIZICE GENERALE

Porfirinele sînt substanțe cristaline, colorate, de obicei solubile în eter și alți solvenți organici, puțin solubile în eter de petrol și insolubile în apă.

Porfirinele prezintă spectre de absorbție caracteristice în vizibil și o intensă fluorescență roșie în lumină ultravioletă.

PROPRIETĂȚI CHIMICE GENERALE

Porfirinele au caracter bazic care se manifestă prin tendința lor de a forma săruri cu acizii tari. În soluțiile apoase ale acestor săruri restul porfirinic se găsește de obicei sub formă de cation bivalent și numai în anumite condiții sub formă de cation monovalent (A. Treibs, 1929). În cazul cînd porfirinele conțin în moleculă grupări carboxilice libere, caracterul lor este amfoter. La tratarea soluțiilor eterice ale porfirinelor bazice cu HCl apos ele au tendința de a trece în stratul acid-apos.

Caracterul aromatic al porfinei se păstrează și la porfirine, ele putînd fi halogenate, nitate și sulfonate.

Prin reducere menajată porfirinele trec în leucoderivați numiți porfirinogene, care se reoxidează în contact cu aerul (H. Fischer și E. Lakatos, 1933).

Prin fotoreducere și prin reducere chimică mai energică se obțin di- și tetrahidroporfirine (A. A. Krasnovski, 1958, 1960; D. Mauzerall, 1962).

Porfina și porfirinele formează combinații complexe cu multe metale, în care metalul se găsește în centrul moleculei, legat de toți patru atomii de azot pirolici. Sub acțiunea acizilor metalul este eliberat din complex mai mult sau mai puțin ușor. Fe^{2+} , Mg^{2+} și Pb^{2+} sînt dislocați de către acizi diluați, pe cînd dislocarea Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Cu^{2+} și Ni^{2+} necesită intervenția acizilor concentrați sau a acidului bromhidric în acid acetic glacial.

În natură se găsesc universal răspîndite combinații complexe ale porfirinelor cu Mg și Fe și mai rar cu Cu, Zn, V și Co. Sintetic s-au obținut și combinații complexe ale porfirinelor cu metale alcaline (H. Fischer și W. Neumann, 1932).

METALO-PORFIRINE ȘI PORFIRINE DIN REGNUL VEGETAL

În toate plantele inferioare și superioare se găsesc combinații complexe ale unor porfirine cu Mg și Fe. Mai rar se întâlnesc porfirine propriuzise. Cele mai importante metalo-porfirine din regnul vegetal sînt clorofila și hemul.

METALO-PORFIRINE

PORFIRINE CU MAGNEZIU

În plante se găsesc mai multe porfirine cu Mg, dintre care cea mai importantă este clorofila.

Clorofila constituie gruparea prostetică a cromoproteidei numită cloroglobină sau cloroplastină (v. p. 306). Frunzele verzi proaspete conțin de obicei 0,1—0,3%, cele uscate 0,3—1,2% clorofilă. În cazuri excepționale conținutul în clorofilă poate atinge valoarea de 3 g la 100 g frunze uscate. După A. V. Blagoveșcenschi (1950) plantele din familiile care se găsesc în evoluție sînt mai bogate în clorofilă decît cele din familiile care sînt în curs de dispariție. Astfel de exemplu plantele din familia *Gramineae* conțin la 1 kg frunze proaspete 3,38 g clorofilă, iar cele din familia *Cycadeae*, în curs de dispariție, 1,23 g.

În frunzele verzi clorofila este întotdeauna însoțită de carotinoide (v.p. 548). Cu excepția algelor brune, unde conținutul în carotinoide întrece pe cel în clorofilă, în organele verzi ale plantelor predomină clorofila.

În organele verzi ale plantelor clorofila este localizată sub formă de cloroglobină în formațiunile din protoplasmă numite cloroplaste.

Clorofila din organele verzi ale plantelor superioare și din algele verzi reprezintă un amestec format din două clorofile *a* și *b*. În majoritatea plantelor raportul între clorofila *a* și clorofila *b* este de aproximativ 3 : 1, dar variază întrucîtva în funcție de luminozitate, după cum este arătat în tabela 60 (după R. Willstätter și A. Stoll, 1913).

Tabela 60

Raportul între clorofila *a* și *b*

Planta	Frunze	
	la soare	la umbră
<i>Platanus acerifolia</i>	3,52 : 1	3,13 : 1
<i>Fagus silvatica</i>	3,13 : 1	2,92 : 1
<i>Aesculus hippocastanum</i>	2,89 : 1	2,30 : 1
<i>Sambucus nigra</i>	2,82 : 1	2,07 : 1

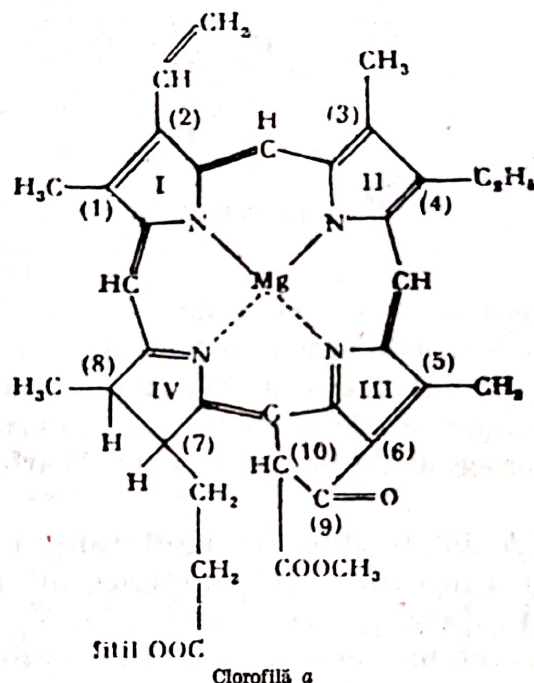
În algele brune clorofila *b* se găsește numai în cantitate foarte mică, iar în algele roșii și în diatomee pare să lipsească complet. Plante și ani-

male marine, ca *Thalassia testudinum*, alge marine, anemone și corali, par să conțină de asemenea numai clorofilă *a* (P. R. Burkholder și L. M. Burkholder, 1959).

Este probabil că clorofila *a* se transformă în decursul biosintezei în clorofilă *b* (T. N. Godner și colab., 1960).

Conținutul în clorofilă *a* și *b* al frunzelor scade toamna, în urma proceselor de degradare și de migrare din frunze înspre tulpină (V. O. Casarian și E. Ss. Avundshian, 1955).

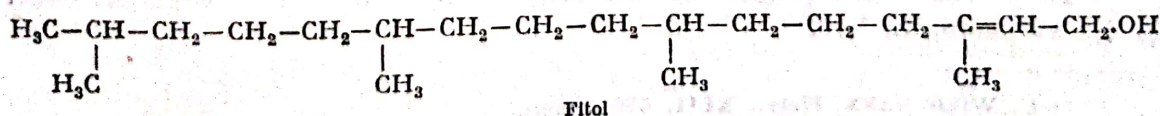
Clorofila *a*, care corespunde formulei brute $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg + 1/2 H_2O$, este un complex cu Mg al unei porfirine în care nucleul porfinic poartă substituenți metil la C-1, 3, 5 și 8, vinil la C-2, etil la C-4, un rest de acid propionic esterificat la C-7 și un inel izociclic atașat la inelul pirolic III, după cum se vede în formula alăturată (H. Fischer și H. Wenderoth, 1939). Inelul izociclic poartă la C-9 o grupare cetonică și la C-10 o grupare carboxilică esterificată cu alcoolul metilic



Magneziul este fixat în nucleul porfinic de toți cei patru atomi de azot pirolici (L. Ciugaev, 1907).

Gruparea carboxilică de la restul de acid propionic este esterificată cu un alcool superior, nesaturat, monoenic, numit fitol (R. Willstätter și F. Hocheder, 1907; F. G. Fischer, 1928).

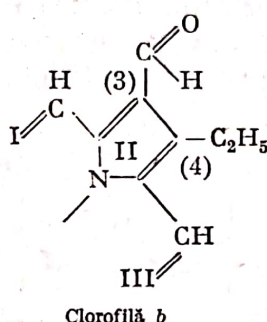
Fitolul este o substanță lichidă (p. f.₁₀ 202,5–204°C; d_4^{25} 0,4891; n_D^{25} 1,4623), foarte slab dextrogiră, $[\alpha]_D^{18} + 0,18^\circ$, cu molecula formată din 20 atomi de carbon ($C_{20}H_{40}O$)



Structura fitolului a fost confirmată prin sinteză (F. G. Fischer și R. Löwenberg, 1929; P. Karrer și colab., 1943; V. I. Gunar și S. I. Zaviatov, 1960). Fitolul obținut prin sinteză este racemic sau slab levogir (P. Karrer și colab., 1944).

Datorită restului de fitol din moleculă clorofila *a* și celelalte fitilporfirine au caracter de substanțe liposolubile.

Clorofila *b* are o structură foarte asemănătoare cu aceea a clorofilei *a*, deosebindu-se de aceasta numai prin prezența la C-3 a unei grupări aldehidice în locul grupării metil. Gruparea aldehidică poate fi considerată și ca rest formil



Există unele indicații că în molecula clorofilei *a* „native” ar exista încă o grupare carboxilică labilă, care este presupusă a fi atașată la C-10 alături de gruparea carboxilică esterificată cu alcoolul metilic. S-ar putea admite că această grupare carboxilică ar lua naștere prin fixarea bioxidului de carbon în procesul de fotosinteză (O. Warburg și G. Krippahl, 1956).

Clorofilele *a* și *b* sînt în stare pură substanțe cristaline. Clorofila *a* se obține la evaporarea încetă a soluției eterice sub formă de foițe ascuțite, p. t. 117–120°C, $[\alpha]_{720\text{m}\mu}^{25} - 265^\circ$ (acetonă). În solvenți organici ca metanol, etanol, eter, acetonă, benzen, cloroform și sulfură de carbon, clorofila *a* este ușor solubilă, în eter de petrol puțin solubilă și insolubilă în apă. Soluțiile alcoolice sînt colorate în albastru-verzui, cele eterice sînt albastre și cele în sulfură de carbon sînt galben-verzui. Toate soluțiile prezintă fluorescență roșie.

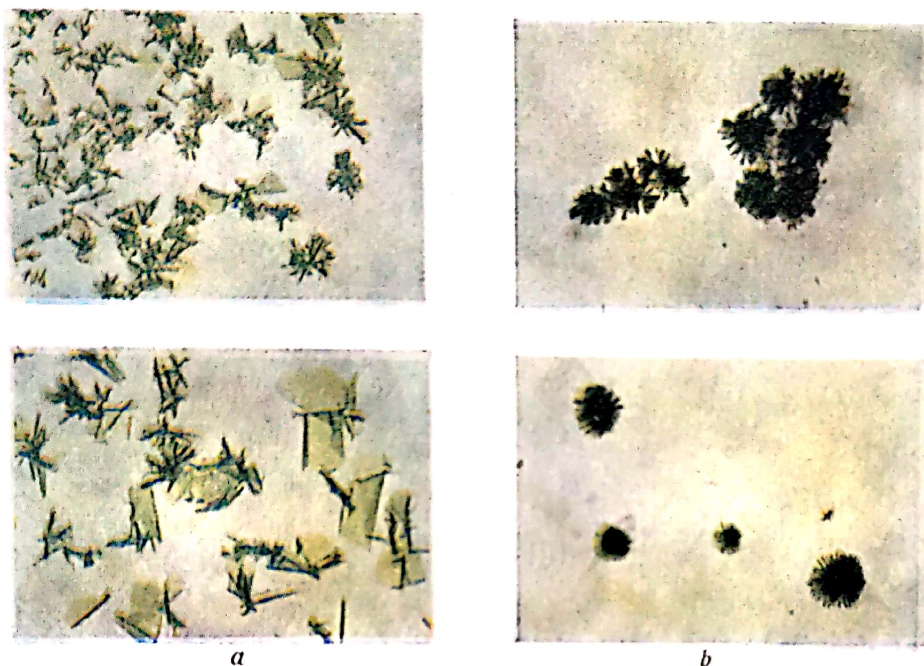
Clorofila *b* cristalizează din soluție eterică în foițe, p. t. 120–130°C. Rotația specifică a soluției acetone este identică cu aceea a clorofilei *a*. În solvenți organici clorofila *b* este ceva mai puțin solubilă decît clorofila *a*. Soluțiile sînt colorate în verde, cu fluorescență roșie-brunie.

În planșa I sînt prezentate cristale de clorofilă *a* și *b* (după A. Stoll și E. Wiedemann *).

*) E. WIEDEMANN, *Helv.*, **XLII**, 679 (1959).

Clorofilele *a* și *b* cristalizate prezintă curbe de absorbție caracteristice în ultraviolet, vizibil și IR. Curbele de absorbție în ultraviolet și vizibil sînt redată în figura 19.

Spectrele în IR ale unor derivați ai clorofilelor, cum sînt clorinele, protoporfirinele și altele, prezintă față de spectrele clorofilei *a* și *b* deosebiri mari în regiunea $1\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ (H. R. Wetherell și colab., 1959).



Planșa I. — Cristale de clorofilă *a* și *b*.

Caracteristice pentru clorofila *a* și *b* sînt de asemenea curbele de fluorescență arătate în figura 20 (F. P. Zscheile și D. G. Harris, 1943; C. S. French, 1954).

Clorofilele *a* și *b* au putut fi obținute prin sinteză totală (R. B. Woodward și colab., 1960).

Prin spectrele în IR s-a putut pune în evidență existența unor combinații, de stabilitate diferită, între moleculele de clorofilă și de apă (A. V. Kariakin și colab., 1961).

Interesantă este constatarea că clorofila există în organele verzi ale plantelor și sub formă de polimeri. S-a putut arăta că dacă frunze etiolate sînt expuse luminii apare mai întîi clorofilă monomeră și apoi clorofilă dimeră, trimeră și alți polimeri mai înalți. Polimerii clorofilei se pot recunoaște prin spectrele lor de absorbție și de fluorescență, care diferă de cele ale monomerului (A. A. Krasnovski și L. M. Kosobutskaja, 1953; B. Kok, 1957; J. S. Brown și C. S. French, 1959; G. P. Brin și colab., 1961; M. Brody, 1961).

Este posibil ca polimerii clorofilei să joace un rol în procesul de fotosinteză (S. S. Brody și M. Brody, 1961).

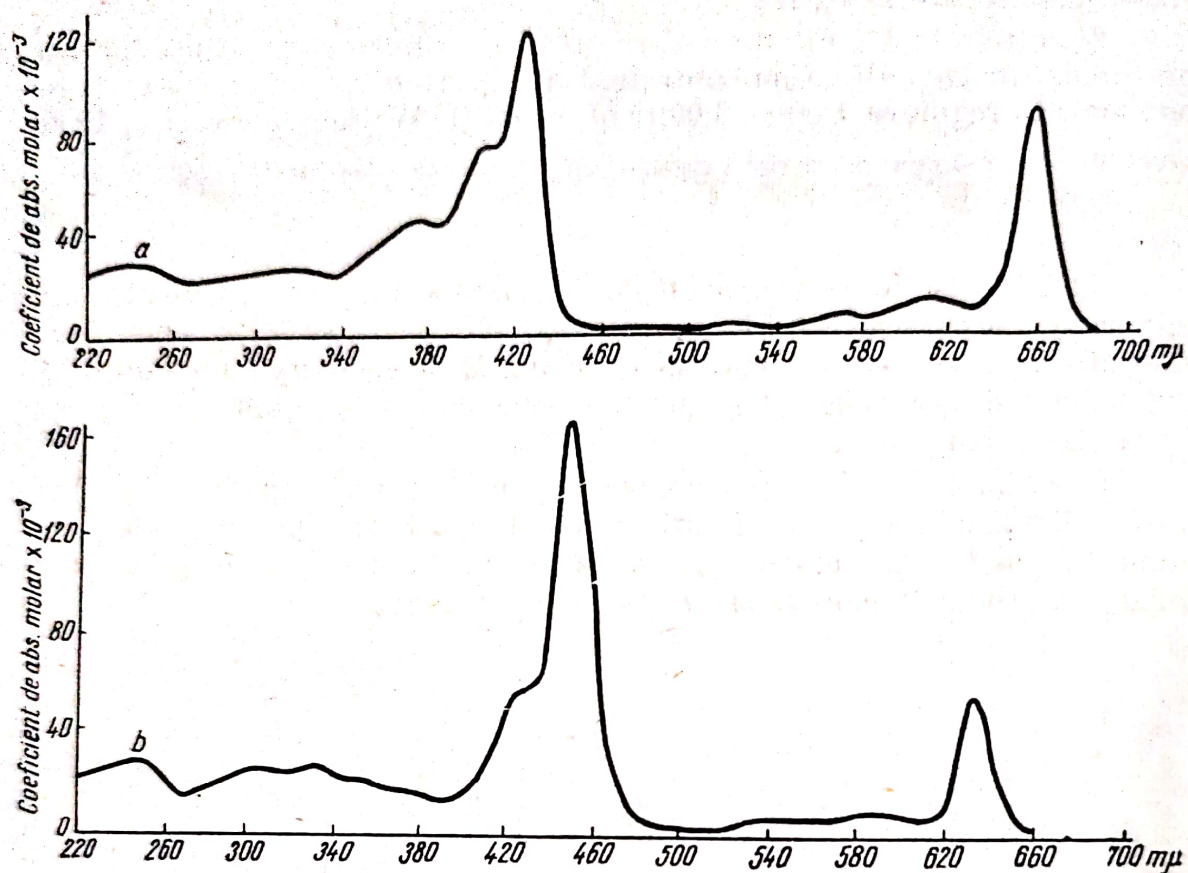


Fig. 19. — Curbele de absorbție în UV și vizibil ale clorofilei *a* și *b*.

Soluțiile de clorofilă în solvenți organici sînt autooxidabile. Natura produșilor de autooxidare este încă puțin cunoscută. Se pare că primul produs de autooxidare este un moloxid labil și reactiv (R. Livingston și colab., 1955/56). Formarea unor produși de autooxidare se manifestă și prin dispariția fluorescenței clorofilei adsorbite pe silicagel în prezența urmelor de oxigen (A. V. Karjakin și A. V. Șablia, 1958).

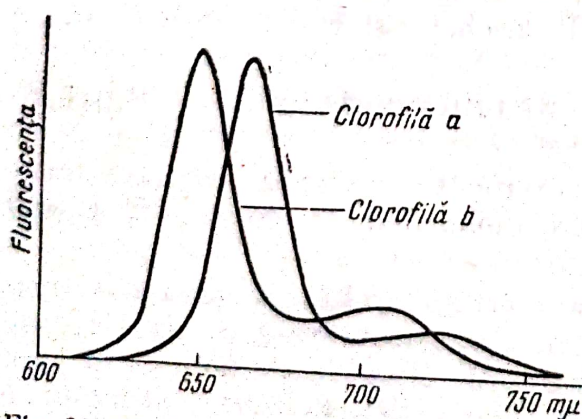
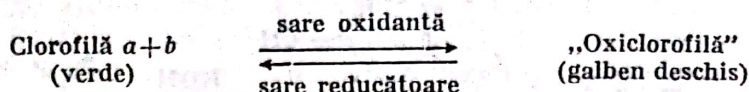


Fig. 20. — Curbele de fluorescență ale clorofilei *a* și *b*.

(H. H. Strain și W. M. Manning, 1942; S. Freed și colab., 1954).

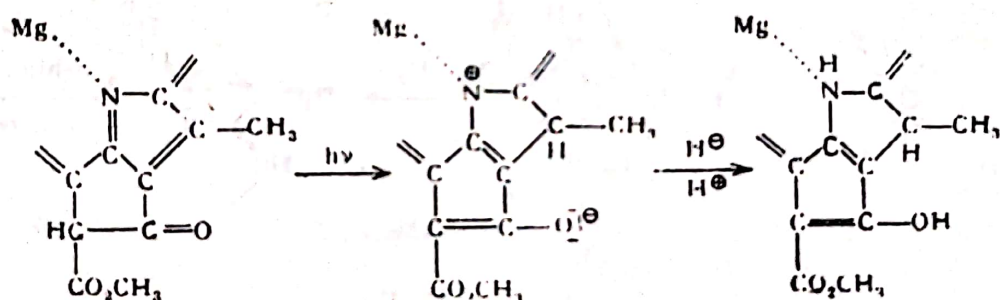
La încălzirea soluțiilor de clorofilă *a* și *b* în solvenți organici la temperaturi în jur de 100°C, are loc un proces de izomerizare cu formare de clorofilă *a'* și *b'*, presupuse a fi forme tautomere datorită posibilității atomului de Mg de a se lega la perechi diferite de atomi de azot

La tratarea soluțiilor etanolice de clorofilă *a* și *b* cu săruri oxidante se obține o schimbare reversibilă a colorației în galben deschis, atribuită existenței unor „oxiclorofile” instabile (W. F. Watson, 1953)



În absență de oxigen, soluțiile metanolice de clorofilă suferă la iluminare schimbări reversibile de culoare, atribuite existenței unor forme excitate nestabile ale moleculelor de clorofilă și apariției unor radicali în urma reacției între moleculele metastabile de clorofilă și moleculele solven-
tului (R. Livingston și V. A. Ryan, 1953).

Clorofilele *a* și *b* suferă reduceri fotochimice reversibile cu formare de clorofile „reduse” (V. B. Evstigneev și V. A. Gavrilova, 1955). Se presupune că reacția de reducere fotochimică s-ar petrece la inelul izociclic, după următorul mecanism (B. Backow și H. König, 1958)

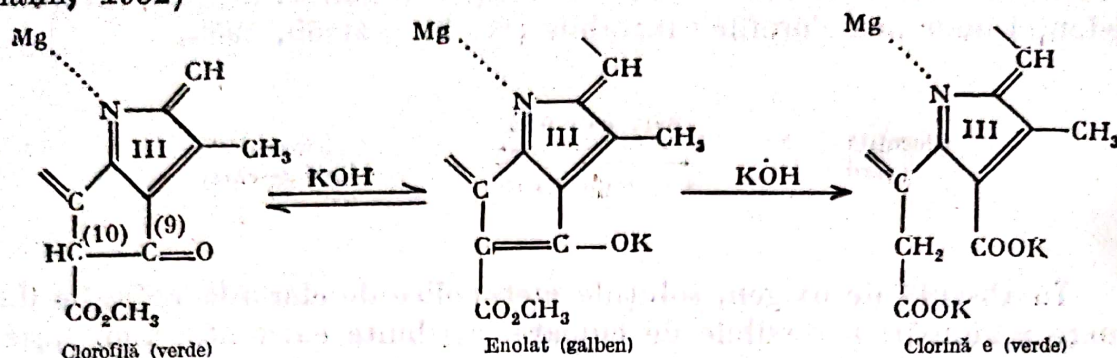


Fotoreducerea clorofilei de către acidul ascorbic este puternic inhibată de către poliene cu duble legături conjugate, cum sînt carotinoidele, prin acceptarea reversibilă de electroni de către sistemul polienic (A. A. Krasnovski și N. N. Drosdova, 1961).

Clorofila *b* are capacitate de fotooxidare mai mică decît clorofila *a*.

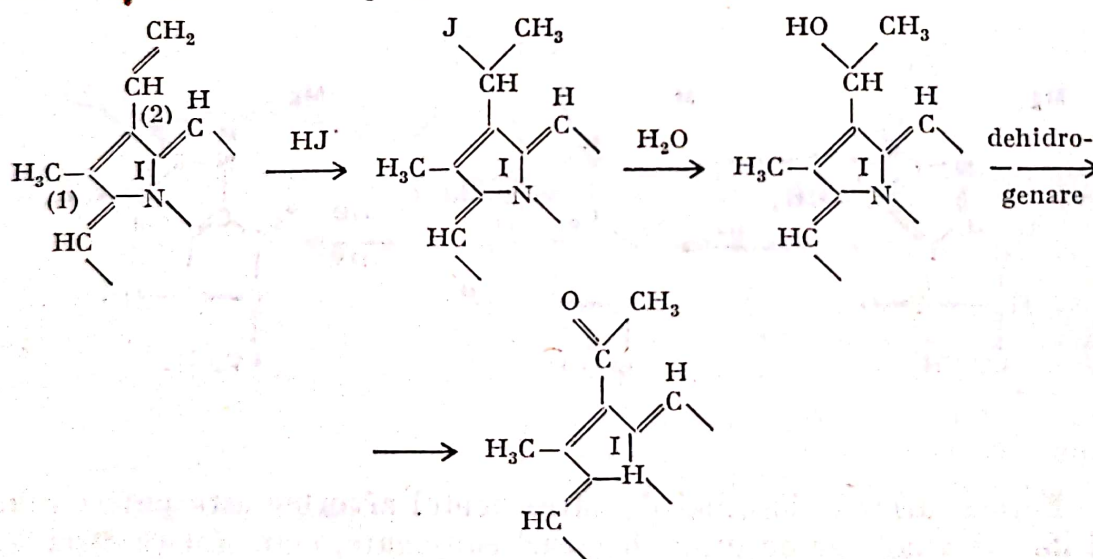
Soluțiile eterice de clorofilă *a* și *b* își modifică culoarea atunci cînd sînt agitate cu KOH metanolic 30%; apare mai întîi o colorație brună (faza brună), care trece apoi în verde. Această reacție de culoare a fost numită „proba fazelor” (H. Molisch, 1896). Reacția se datorește probabil unei enolizări a grupării carbonilice de la C-9 cu apariția unei duble legături între C-9 și C-10. Aceasta cauzează o tensiune în izociclu determinînd o scindare oxidativă la nivelul dublei legături, cu apariția unor

derivați numiți clorine (v. p. 531), colorați în verde (A. Stoll și E. Wiedemann, 1952)

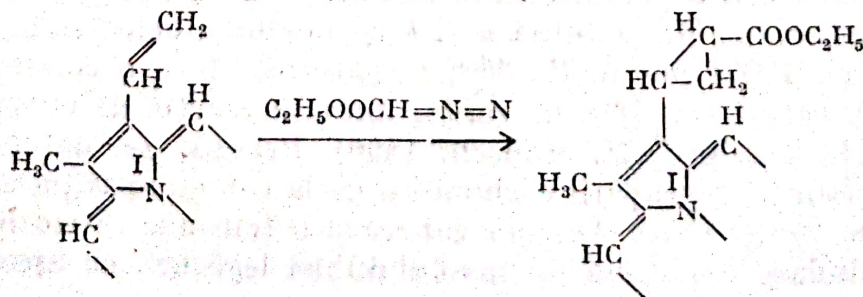


Spectrele de absorbție în vizibil a soluțiilor de clorofilă supuse „probei fazelor” indică apariția intermediară a unui diradical ionizat (A. Weller, 1954).

Clorofilele *a* și *b* și produșii lor de transformare dau o serie de reacții care se datoresc grupării vinilice de la C-2. Ele adăunează 2 atomi de hidrogen, hidracizi, metanol și reacționează cu esterul diazoacetic (N. Fischer și colab., 1934—1940). Cu ajutorul acidului iodhidric gruparea vinilică poate fi transformată în grupare acetyl în următoarea succesiune de reacții



Esterul diazoacetic se adăunează la gruparea vinilică pentru a da mai întâi un derivat pirazolinic nestabil care elimină azotul cu transformarea în derivat ciclopropilic (H. Fischer și H. Medick, 1935)



Reacția cu esterul diazoacetic servește la identificarea grupării vinilice.

Prin topire cu resorcină (O. Schumm, 1928) gruparea vinilică poate fi eliminată. În cazul clorofilei *b* are loc simultan și eliminarea grupării formil.

Gruparea aldehidică a clorofilei *b* formează oximă (O. Warburg și colab., 1931/32) și semicarbazonă (J. B. Conant și colab., 1931).

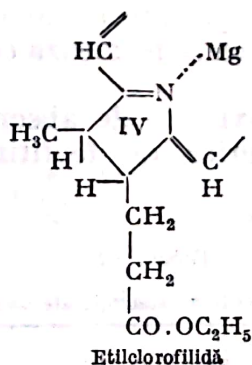
Clorofila *a* dispune de un atom de hidrogen mobil la atomul de carbon de la puntea metilenică dintre inelele pirolice I și IV (J. J. Katz și colab., 1962).

În afara transformărilor de mai sus care se datoresc reacțiilor date de grupările funcționale din moleculă, se cunosc numeroase reacții de degradare ale clorofilei *a* și *b*.

Încercările de a hidroliza clorofila *a* și *b* fără alte modificări au arătat că aceasta reușește numai parțial, dacă ele sînt expuse în mediu apos acțiunii enzimei numită clorofilază, care se izolează din frunze (R. Willstätter și colab., 1910, 1929). Se obține în aceste condiții eliberarea prin hidroliză a fitolului, dar nu și a alcoolului metilic. Magneziu-porfirinele rezultate, frumos cristalizate, poartă denumirea de clorofilidă *a* și *b*.

Clorofilide presupuse a fi precursori în biosinteza clorofilei au fost identificate în frunzele unor plante (A. A. Shlyk și colab., 1961).

Dacă clorofilaza acționează asupra clorofilei *a* sau *b* în mediu metanolic sau etanolic are loc o transesterificare, restul de fitol fiind înlocuit cu un rest de alcool metilic sau etilic, cu formare de alchilclorofilide. Etilclorofilidele, reprezentate prin formula schematică alăturată, sînt identice cu „clorofila cristalină” obținută încă în anul 1882 de J. Borodin

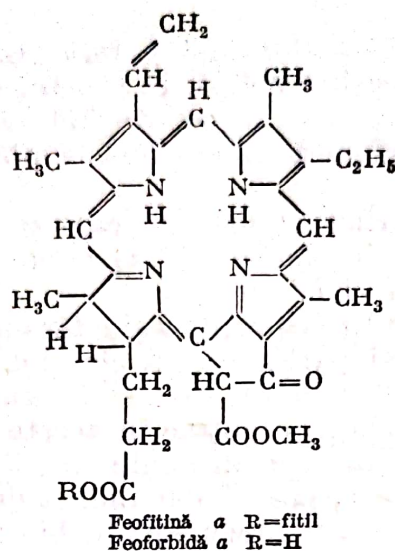


Sub acțiunea reversibilă a clorofilazei alchilclorofilidele pot fi reesterificate cu fitol pentru a forma clorofilă *a* respectiv *b*.

Spectrul de absorbție al etilclorofilidei *a* este identic cu cel al clorofilei *a*, ceea ce demonstrează că restul de fitol nu influențează sistemul de duble legături conjugate din nucleul porfinic (E. E. Jacobs și A. St. Holt, 1955).

Tratate cu acizi diluați clorofilele *a* și *b* pierd atomul de Mg trecînd în feofitina *a* respectiv *b*, din care se obține prin reintroducerea magneziului în moleculă din nou clorofila *a* respectiv *b* (R. Willstätter și L. Forsén, 1913).

Acizii concentrați cauzează nu numai o dislocare a magneziului ci și o separare prin hidroliză a fitolului. Porfirinele rezultate poartă denumirea de feoforbide *a* și *b* (H.Fischer și colab., 1932)



Prin reesterificare cu fitol feoforbidele trec în feofitine (H.Fischer și W.Schmidt, 1935).

Eliminarea magneziului din clorofila *a* are loc de 7—9 ori mai repede decât din clorofila *b* (G.Mackinney și M.A.Joslyn, 1940).

Preparatele de clorofilă *a* și *b* obținute prin extragere din organele verzi ale plantelor conțin aproape întotdeauna cantități mici de feofitină *a* și *b*, dar este probabil că acestea se formează cel puțin în parte în decursul operațiilor de prelucrare.

În tabela 61 sînt date maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de feofitină *a* și *b* (F. P. Zscheile și C. L. Comar, 1941).

Tabela 61

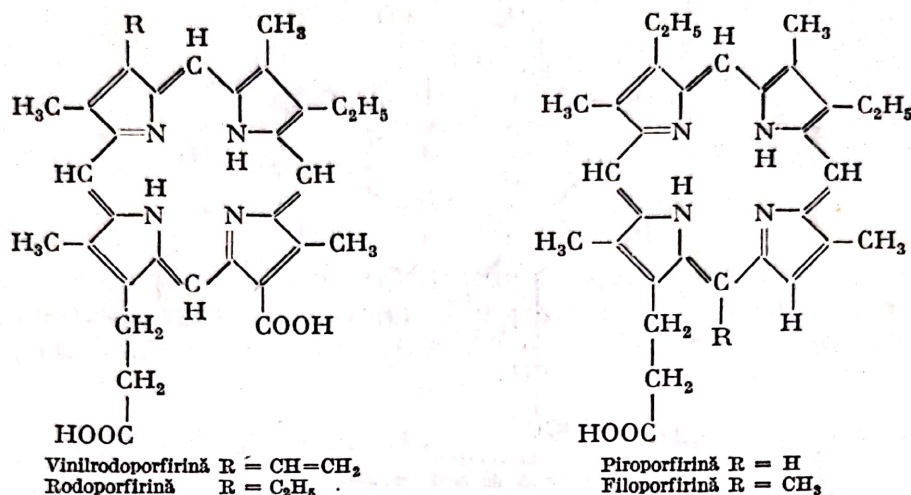
Maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de feofitină *a* și *b*

Feofitină <i>a</i>	665 59,0	608 8,8	559 3,2	532 11,3	505 13,5	470 4,5	410 126	mμ 1/g cm
Feofitină <i>b</i>	653 37,0	599 8,1	558 7,5	523 12,6		433 197	413 77,0	mμ 1/g cm

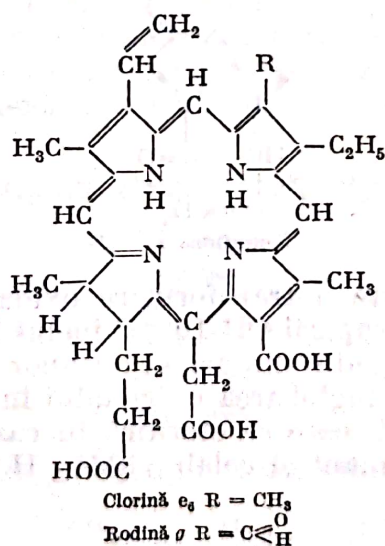
Atomul de Mg poate fi nu numai dislocat din molecula de clorofilă *a* și *b*, ci și înlocuit cu alt metal, de exemplu cu Fe.

De la clorofilide, feofitine și feoforbide s-au obținut numeroși produși de degradare, care au servit în primul rînd în cercetările asupra structurii clorofilei *a* și *b*. În cele ce urmează sînt amintiți cîțiva din principalii produși de degradare.

Sub acțiunea alcaliilor la cald feofitinele suferă transformări care afectează izociclul și grupările formil și vinil. Principalii produși obținuți sînt vinilrodoporfirina, rodoporfirina, piroporfirina și filoporfirina (H. Fischer și colab., 1936).

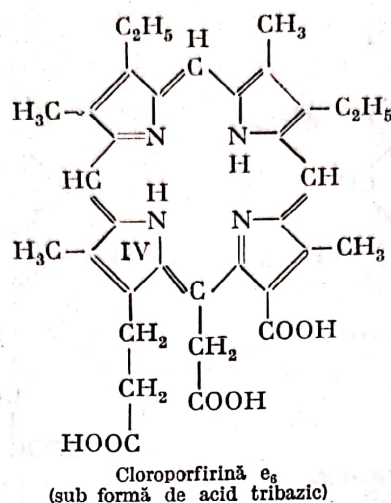


Toate aceste porfirine formează săruri complexe cu Mg, numite filine. Dacă feofitinele și feoforbidele *a* și *b* sînt tratate timp scurt cu o soluție metanolică de KOH se obțin, în urma deschiderii izociclului, acizi tribazici, care poartă în cazul derivaților *a*, denumirea de clorine, iar în cazul derivaților *b* denumirea de rodine (A. Treibs și E. Wiedemann, 1929).



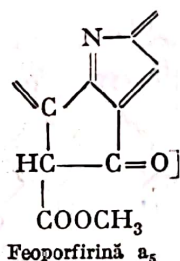
Unele din principalele clorine și rodine sînt clorina e_6 și rodina g . Soluțiile eterice ale clorinei e_6 sînt colorate în verde, cele ale rodinei g sînt roșii. Prin încălzirea esterului trimetilic al clorinei e_6 cu KOH metanolic 10% în atmosferă de azot se obține o închidere a izociclului cu formare de feoforbida (H. Fischer și colab., 1937, 1941).

Sub acțiunea acidului iodhidric are loc o izomerizare a clorinei c_6 cu trecere în sistemul porfirinic, datorită unei migrări intramoleculare a doi atomi de hidrogen din inelul IV la gruparea vinilică. Se obține astfel cloroporfirina c_6 , sub formă de acid tribazic. Monoesterul metilic al acesteia

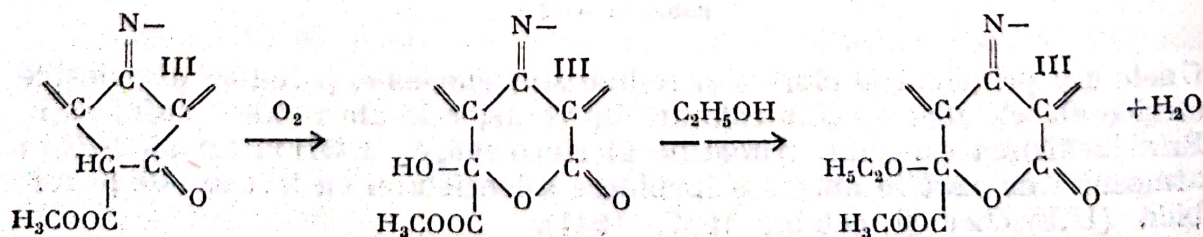


se transformă la tratare cu Na_2CO_3 în piridină, prin închiderea izociclului, în feoporfirină a_5 (H.Fischer și O.Moldenhauer, 1930/31).

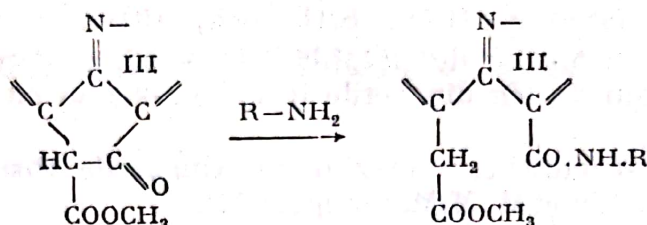
Clorofilidele și feoforbidele păstrate în soluție etanolică sau acetonică la aer nu mai dau „faza brună” în „proba fazelor” (v. p. 527), datorită faptului că au suferit o transformare, numită **alomerizare** (R.Willstätter și colab.,



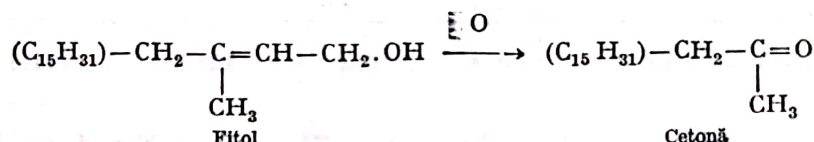
1911/12). Alomerizarea este o transformare oxidativă, care se datorește reactivității deosebite a grupării CH-10 din inelul izociclic. Transformarea are loc sub acțiunea oxigenului din aer sau a unor oxidanți ca p-benzochinonă sau iod și constă în înglobarea oxigenului în inelul izociclic. Se formează o hidroxi- δ -lactonă, care se eterifică în cazul când reacția are loc în mediu etanolic (J.B.Conant și colab., 1931; H.Fischer și colab., 1931, 1933, 1944)



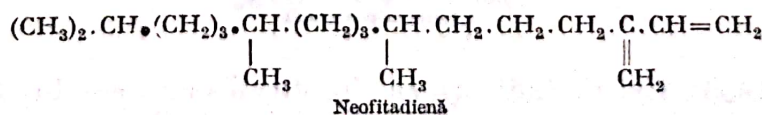
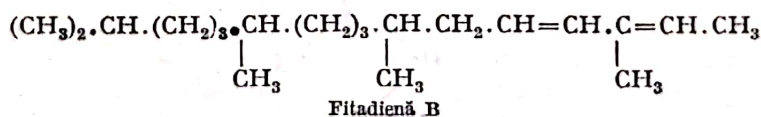
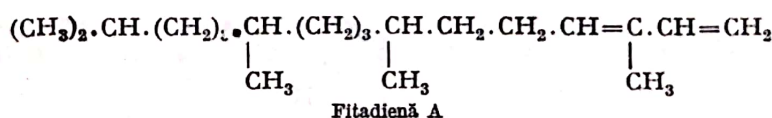
Dacă se solvă clorofila *a* sau *b* sau feofitinele în amine primare are loc o deschidere ireversibilă a izociclului însoțită de amidificare (A.Weller și R.Livingston, 1955), conform reacției



Se cunosc și reacții de transformare a fitolului. Prin ozonizare sau oxidare cu acid cromic fitolul suferă o scindare oxidativă la nivelul dublei legături, cu transformare în cetonă (F.G.Fischer și K. Löwenberg, 1929)



Prin deshidratarea fitolului, care se produce când acesta este supus distilării (R.Willstätter și F.Hocheder, 1907), precum și prin încălzirea fitolului cu anhidridă ftalică în benzen (R.Willstätter și colab., 1910), prin eliminare de HBr din fitol bromurat (L.I.Smith, 1939) sau prin încălzirea fitolului cu acid oxalic în dioxan (P.Karrer și colab., 1944), se obține un amestec format din trei substanțe izomere, dispunând fiecare de două duble legături conjugate, numite fitadienă A, B și neofitadienă. Amestecul este format din multă fitadienă A, puțină fitadienă B și urme de neofitadienă



Neofitadiena, a cărei structură a fost confirmată prin spectrele în IR, a fost găsită în cantități mici în frunzele de tutun (A.C.Chibnall și colab., 1934; R.L.Rowland, 1957).

În alge brune, cum sînt de ex. *Nereocystis luetkeana*, diatomee, dinoflagelate și în alge ce trăiesc în simbioză cu anemone marine, a fost gă-

sită o clorofilă care se deosebește de clorofila *a* și *b*, numită clorofila *c* (H.Kylin, 1927). Structura exactă a clorofilei *c* nu este încă cunoscută. Se pare că clorofila *c* nu conține un rest de fitol, gruparea carboxilică a restului de acid propionic fiind probabil esterificată cu un alt alcool (H.H. Strain și W.M.Manning, 1942; S.Granick, 1949).

La tratarea soluțiilor de clorofilă *c* cu acizi, culoarea trece în urma eliminării atomului de Mg din verde în galben-verzui cu formare de feofitină *c*.

Clorofila *c* și feofitina *c* prezintă maximele de absorbție arătate în tabela 62 (H.H.Strain și W.M.Manning, 1942).

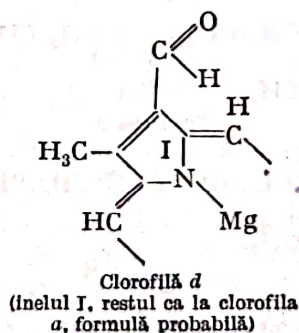
Tabela 62
Maximele de absorbție ale clorofilei *c* și feofitinei *c* în soluție eterică

Clorofilă <i>c</i>	626	577,5	443,6			mμ
Feofitină <i>c</i>	641	589,5	564	521,5	421,5	mμ

Caracteristice mai sînt pentru clorofila *c* două benzi de fluorescență, una principală cu maximul la 635 mμ și alta secundară cu maximul la 690 mμ.

Pe hîrtia cromatografică zona de clorofilă *c* apare galben-brună după uscare, spre deosebire de zona clorofilei *a* care păstrează și după uscare culoarea albastră-verzuie inițială.

În unele specii de alge roșii, ca de exemplu în *Gigartina agardhii*, care conțin clorofilă *a* și urme de clorofilă *b*, a fost găsită o altă clorofilă numită clorofila *d* (W.M.Manning și H.H.Strain, 1943; J.H.C.Smith și



A. Benitez, 1955). Există indicații că clorofila *d* s-ar deosebi de clorofila *a* prin prezența la C-2 a unei grupări aldehydice în locul grupării vinilice, ea este deci probabil o 2-desvinil-2-formil-clorofilă *a*. Clorofila *d* se poate obține prin oxidarea clorofilei *a* cu KMnO_4 .

Prin tratare cu acizi clorofila *d* trece în urma eliminării atomului de Mg într-un amestec format din feofitină *d* și izofeofitină *d*, aceasta din urmă cu structură nelămurită.

În tabela 63 sînt date maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de clorofilă *d* și feofitină *d* (J.H.C.Smith și A.Benitez, 1955).

Tabela 63

Maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de clorofilă *d* și feofitină *d*

Clorofilă <i>d</i>	688 110,4	643 14,3	595 9,47	548,5 4,03	512 1,98	447 97,8	392 58,9	mμ 1/g cm
Feofitină <i>d</i>	692 82,7	631 7,75	576 2,88	547 15,9	516,5 15,1	476 5,52	421 97,2	382 85,8 mμ 1/g cm

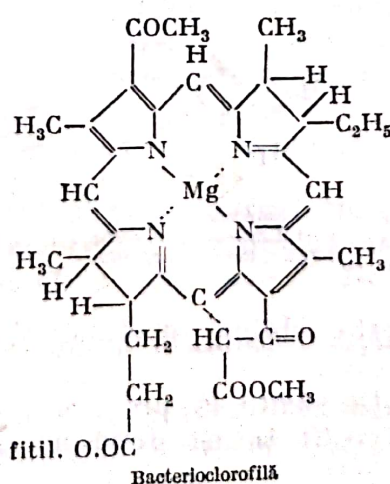
Maximele de fluorescență ale clorofilei *d* sînt situate la 693 și 750 mμ (W.M.Manning și H.H.Strain, 1943).

În *Tribonema bombycinum* ar exista o clorofilă, numită clorofila *e*, al cărei spectru de absorbție se aseamănă, dar nu este identic, cu cel al clorofilei *c* (H.H.Strain, 1943). Structura mai exactă a clorofilei *e* nu este cunoscută.

În bacteriile purpurii și brune, în *Thiorodaceae*, cum sînt *Thiocystis violacea* și în *Athiorodaceae*, ca de ex. *Rhodovibrio*, se găsește un pigment porfirinic înrudit cu clorofila *a*, numit bacterioclorofila (H. Molisch, 1907; E. Schneider, 1933/34; H.Fischer și colab., 1935—1939; E.B.Van Niel și W.Arnold, 1938).

Comportările bacterioclorofilei sînt asemănătoare cu cele ale clorofilei *a*. Clorofilaza o hidrolizează cu formare de bacterioclorofilidă, iar prin dislocarea magneziului cu acizi se obține bacteriofeofitină. Prin degradări mai adînci se formează filo- și piroporfirine (E.Schneider, 1934).

Analogia structurală dintre bacterioclorofilă și clorofila *a* rezultă între altele din transformarea bacterioclorofilei în feoforbidă *a* (H.Fischer și colab., 1940). S-a dovedit însă că bacterioclorofila conține la C-2 o grupare acetil și 2 atomi de hidrogen mai mult decît clorofila *a* (H.Mitten-



zwei, 1942). Structura bacterioclorofilei, arătată mai sus, a fost confirmată prin metoda calculului orbitalilor moleculari (I.R. Barnard și L.M. Jackman, 1956).

Soluțiile eterice ale bacterioclorofilei sînt colorate în violet, cu fluorescență roșie. În tabela 64 sînt date maximele de absorbție ale bacterioclorofilei și ale bacteriofeofitinei care se obține prin eliminarea magneziului din bacterioclorofilă sub acțiunea acizilor (J.H.C. Smith și A. Benitez, 1955).

Tabela 64

Maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de bacterioclorofilă și bacteriofeofitină

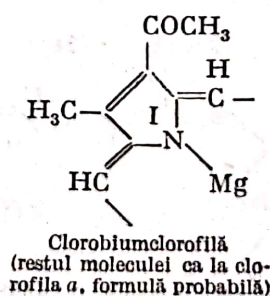
Bacterioclorofilă	773 100	(697) (10,0)	577 22,9	(530) (3,0)	391,5 52,8	358,5 mμ 80,5 1/g cm
Bacteriofeofitină	749 76,0	680 12,0	625 4,10	525,5 31,9	384 70,6	357,5 mμ 127,9 1/g cm

Maximele de fluorescență ale bacterioclorofilei în etanol sînt situate la 695 și 805 mμ (D. Vermeulen și colab., 1957).

În bacteriile purpurii, bacterioclorofila există ca și clorofila din frunze sub formă de monomer și polimer (G.P. Brin și colab., 1961).

În culturi mai vechi de *Chlorobacterium* s-a găsit alături de bacterioclorofilă încă o clorofilă, care a fost numită mai întîi bacterioclorofilă *b* dar care s-a dovedit a fi identică cu clorobiumclorofila descrisă mai jos (P. Metzner, 1922; A. Seybold și G. Hirsch, 1954).

În bacteriile verzi *Chlorobium mirabile*, *limicola* și *thiosulfatophilum* a fost găsită o clorofilă înrudită cu clorofila *a*, numită mai întîi bacterioviridină (A. J. Ewart, 1897; J. Buder, 1913; P. Metzner, 1922; E. Katz și E. C. Wassink, 1939) și mai apoi clorobiumclorofilă (H. Larsen, 1953). Clorobiumclorofila este probabil o 2-acetilclorofilă *a* (A. S. Holt și H. V. Morley, 1960).



Clorobiumclorofila este solubilă în etanol și acetonă, puțin solubilă în eter de petrol.

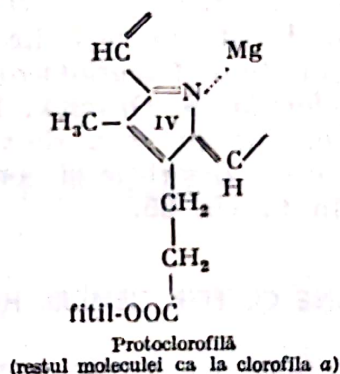
Maximele de absorbție găsite la preparate diferite nu sînt concordante. Caracteristice par a fi totuși două maxime, unul la 670 mμ și altul la 730—770 mμ.

Recent clorobiumclorofila brută s-a dovedit a fi neunitară, putînd fi fracționată cromatografic în șase componente (D. W. Hughes și A. S. Holt, 1962).

Tratată cu acizi, clorobiumclorofila elimină magneziul trecînd în clorobiumfeofitină (bacterioviridinfeofitină) (H. Larsen, 1953). Clorobiumfeofitina nu a fost identificată în natură.

În frunzele etiolate a fost găsit în cantitate mică un pigment porfinic verde, numit **protoclorofilă**, cu proprietăți foarte asemănătoare cu cele ale clorofilei *a*, care se transformă în clorofilă *a* dacă frunzele sînt expuse luminii (N. Pringsheim, 1894; N. A. Monteverde, 1894; K. Noack și W. Kiessling, 1929, 1931, 1944; H. Fischer și colab., 1939/40). Transformarea protoclorofilei în clorofilă *a* este în funcție de cuantele de lumină absorbită de frunze (T. N. Godnev, 1960; V. L. Kaler și A. A. Shlyk, 1962).

Protoclorofila, care este bănuită a fi un precursor al clorofilei *a*, se deosebește de clorofila *a* prin lipsa a 2 atomi de hidrogen la inelul IV. În cantitate mai mare protoclorofila se găsește în tegumentul semințelor de *Cucurbitaceae* (N. A. Monteverde și V. N. Lubimenko, 1911), în pulpa fructelor de *Trichosanthes palmata* (A. Seybold, 1939) și în plantule de



orz etiolate (V. M. Koski și J. H. C. Smith, 1948). Mai recent protoclorofila a fost identificată și în frunzele verzi de fasole, grâu, porumb și alte plante, unde concentrația ei crește la întuneric (F. F. Litvin și colab., 1959; A. A. Shlyk și colab., 1961). Se pare că protoclorofila se formează și în procesul de oxidare fotochimică a clorofilei *a* (I. I. Dilung, 1958).

În frunzele etiolate se pare că există un precursor al protoclorofilei care conține în locul fitolului un alt alcool (F. G. Fischer și W. Rüdiger, 1959; T. N. Godnev și colab., 1961).

Protoclorofila există și în microorganisme, ca de exemplu în *Pseudomonas spheroides*. Protoclorofila microbiană este cu mare probabilitate identică cu aceea din plantele superioare (T. N. Godnev și N. K. Akulovici, 1960).

Protoclorofila este solubilă în etanol, eter, acetonă și benzen și aproape insolubilă în eter de petrol.

Maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale soluțiilor eterice de protoclorofilă sînt date în tabela 65 (V. M. Koski și J. H. C. Smith, 1948/49).

Maximele de fluorescență ale protoclorofilei extrasă în condiții diferite se situează între 627—638 și 685—695 m μ .

Tabela 65

Maximele de absorbție și coeficientul specific de absorbție ale unei soluții eterice de protoclorofilă și protofeofitină

Protoclorofilă	623 39,9	571 14,9	535 7,2	432 325,5	m μ 1/g cm
Protofeofitină	638 2,5	585 17,3	565 25,1	524 11,7	417 256,6 m μ 1/g cm

În urma fracționării pigmentilor din omogenatele de frunze etiolate s-au obținut o fracțiune ce sedimentează mai repede, cu maximum de fluorescență la 655 m μ , care reprezintă probabil o combinație lipoproteică a protoclorofilei și altă fracțiune care sedimentează mai încet, cu maximum de fluorescență la 635 m μ , reprezentând un amestec de protoclorofilă cu un protoclorofilid (A. A. Krasnovski și colab., 1961).

La tratarea protoclorofilei cu acizi se obține în urma eliminării magneziului protofeofitina, care poate fi preparată și din clorofilă *a* (H. Fischer și A. Oestreicher, 1939/40). Există unele indicații că protofeofitina s-a găsit în tegumentul unor semințe de *Cucurbitaceae* și că ar apărea liberă de fitol într-un mutant de *Chlorella* (S. Granick, 1950).

Protofeofitina este solubilă în eter, dioxan și piridină, insolubilă în eter de petrol. Maximele de absorbție și coeficientul de absorbție în soluție eterică sînt date în tabela 65.

PORFIRINE CU FIER. HEMURI. HEMINE

Porfirine cu fier bivalent constituie gruparea prostetică a unor cromoproteide de mare importanță fiziologică, numite hemo-proteide (v.p. 308). Porfirinele cu Fe²⁺ poartă denumirea generală de hemuri. Se folosește cîteodată și numele de hemine, cu toate că prin hemine propriu-zise se înțeleg halogenporfirine cu fier trivalent.

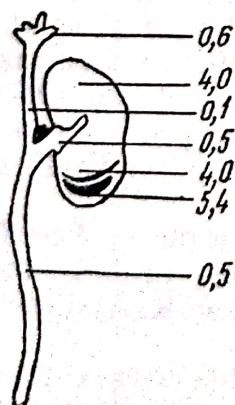


Fig. 21. — Hemuri în *Phaseolus incoltit*, mg la 100 g substanță uscată.

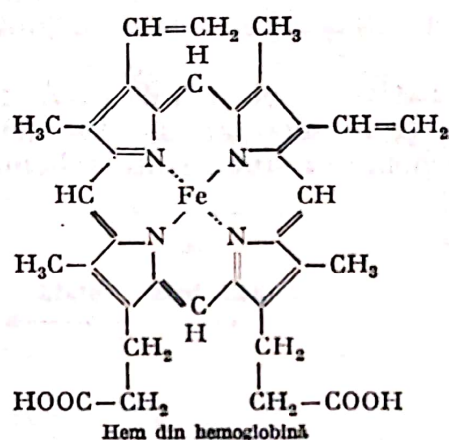
Cea mai importantă și mai bine studiată porfirină cu Fe²⁺ este hemul, care constituie gruparea prostetică a hemoglobinei din sângele vertebratelor.

În regnul vegetal se găsește o hemo-proteidă numită leghemoglobină, în nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor și cîtorva plante din alte familii (v. p. 308). Gruparea prostetică a leghemoglobinei este identică cu hemul din hemoglobină. În toate țesuturile animale și vegetale se mai găsesc hemo-proteide care fac parte din grupa enzimelor, cum sînt enzimele transmitătoare de oxigen, citocromii, peroxidaza și catalaza (v. p. 655).

În general, porfirinele cu fier se găsesc în regnul vegetal în concentrație mai mică decât în regnul animal.

Cantitatea de hemuri găsită în diferitele țesuturi vegetale variază în general, între 0,1 și 6 mg la 100 g material uscat. Astfel, de exemplu, în diferitele părți ale bulbilor de ceapă au fost găsite 0,1—3,2 mg hemuri la 100 g substanță uscată. Cantitatea de hemuri în bobul de fasole încolțit este arătată în figura 21 (după T. Mann, 1937/38).

Hemul din hemoglobină este un complex cu Fe^{2+} al unei porfirine în care inelul porfinic poartă grupări metil la C-1, C-3, C-5 și C-8, grupări vinilice la C-2 și C-4 și resturi de acid propionic la C-6 și C-7

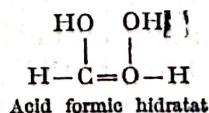
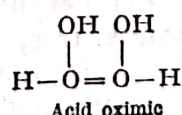


Atomul de fier bivalent, legat de toți patru atomii de azot, nu are capacitatea coordinativă epuizată. Drept urmare hemul poate fixa oxigen, substanțe oxigenate ca H_2O și CO și substanțe cu azot ca NH_3 , baze organice azotate, esterii aminoacizilor și holoproteide, cum este globina.

În hemoglobină atomul de Fe este probabil legat de azotul iminic al resturilor de histidină și de o moleculă de apă (P. George și R. L. J. Lyster, 1958; J. C. Kendrew și colab., 1960).

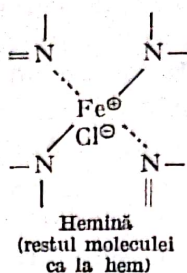
Combinăția reversibilă a hemoglobinei cu o moleculă de oxigen poartă numele de oxihemoglobină, iar cea ireversibilă cu CO este numită carboxihemoglobină.

După P. P. Astanin (1947) atât O_2 cât și CO se leagă de hemoglobină sub formă hidratată ca acid oximic și acid formic hidratat



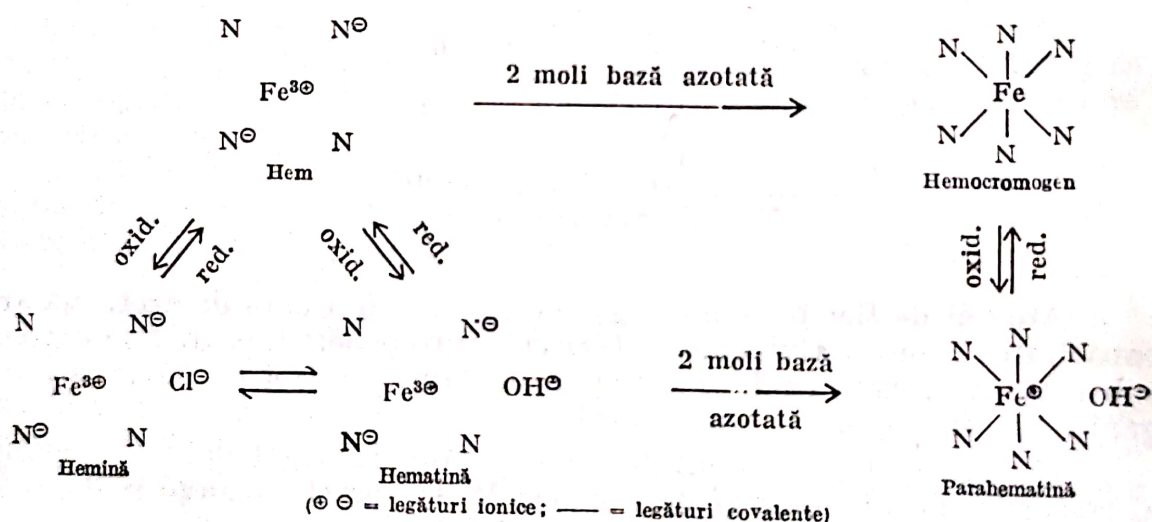
Prin tratarea hemoglobinei cu acid acetic care conține NaCl , se obține separarea hemului de globină și oxidarea Fe^{2+} în Fe^{3+} care fixează un ion

de clor. Porfirina cu Fe^{3+} și Cl^- poartă numele de **hemină**; ea formează prisme roșii-violete numite cristalele lui Teichmann (1857).



Ionul Cl^- poate fi înlocuit cu OH^- , porfirina purtând în acest caz numele de **hematină**. Combinația hematinei cu globină este numită **met-hemoglobină**.

Prin fixarea coordinativă a doi moli de bază organică azotată hemul trece în **hemocromogen** și în mod analog hematina în **parahematină**. Aceste transformări ale hemului sînt redată schematic precum urmează (după K. Zeile, 1951)



Hemul, hemina și hematina sînt paramagnetice; momentul magnetic al hemului corespunde la 4 electroni decuplați (Fe^{2+}), cel al heminei și hematinei (5,81 magnetoni în medie) la 5 electroni decuplați (Fe^{3+}) (L. Pauling și C. D. Coryell, 1936). Hemocromogenele sînt diamagnetice.

Sub acțiunea diferiților reactivi hemul suferă transformări și degradări asemănătoare în multe cazuri cu cele arătate la clorofilă. Astfel atomul de fier poate fi dislocat prin tratarea hemului cu acizi în prezența unui metal, ca de exemplu cu acid formic și fier, pentru a da **protoporfirină** (H. Fischer și B. Pützer, 1926). Protoporfirina se poate obține comod prin tratarea singelui cu acid oxalic în prezență de FeSO_4 (M. Grinstein, 1947). Prin reintroducerea fierului în protoporfirină se obține **protohemul** identic cu hemul natural.

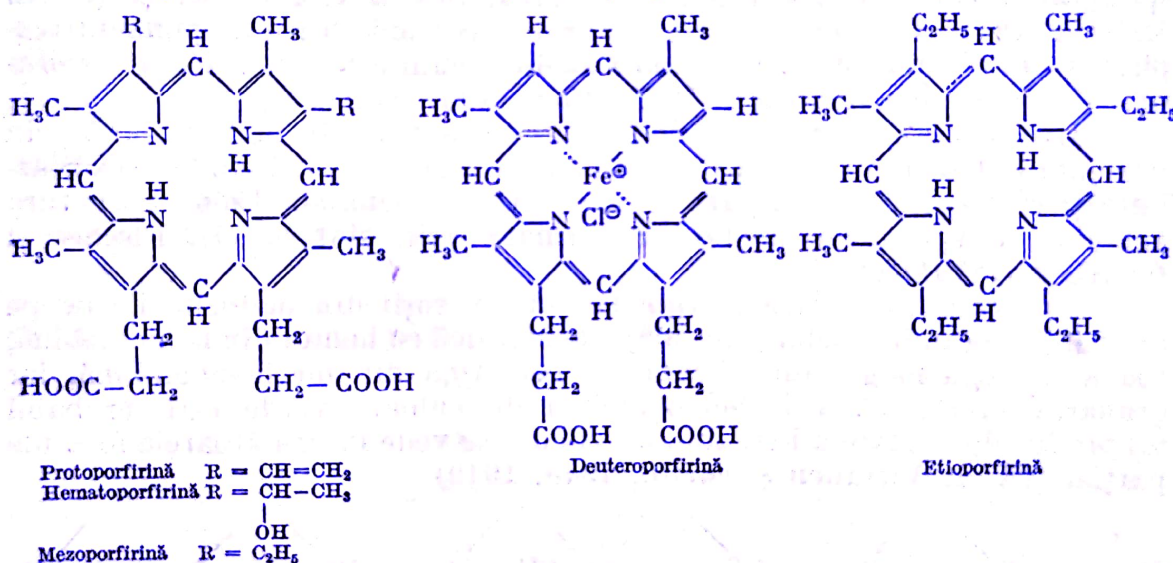
Protoporfirina cristalizează din eter sub formă de prisme și din acid acetic glacial sub formă de foițe.

Grupările vinilice ale hemului și ale protoporfirinei dau reacțiile arătate la clorofilă dintre care cea mai caracteristică este reacția cu esterul diazoacetic (v. p. 528).

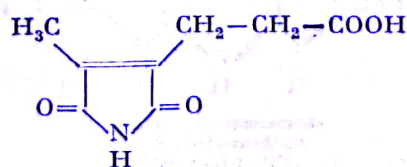
Reducători cum sînt H₂, alcoolatii, acidul formic și hidrogenul în prezență de catalizatori, transformă hemul prin saturarea celor două grupări vinilice în mezhem și în cazul eliminării simultane a fierului în mezhoporfirină.

Dacă se supune hidrolizei produsul de adiție al acidului iodhidric la grupările vinilice ale protoporfirinei, se obține în urma înlocuirii atomilor de iod cu grupare a —OH hematoporfirina care formează un clorhidrat ce cristalizează în ace (H. Fischer și colab., 1929). Prin decarboxilarea mezhoporfirinei se formează etioporfirina.

Topirea hemului cu resorcină duce la eliminarea grupărilor vinilice și oxidarea fierului, produsul format purtînd numele de deuterohemină. Acest derivat a putut fi obținut prin sinteză plecînd de la derivați ai piro-lului, care au fost transformați în pirometene substituie și acestea prin to-pire cu acid succinic în deuterohemină. Acest produs a putut fi transfor-mat în protoporfirină de la care s-a obținut prin, introducere de fier, hemină sintetică (H. Fischer și colab., 1928/29)

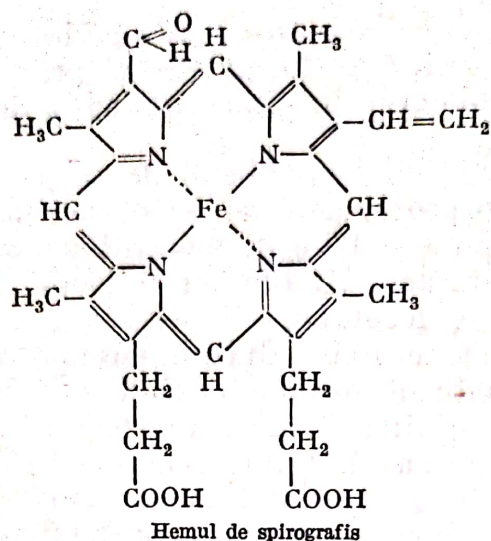


Prin degradarea oxidativă a heminei cu acid cromic se obține acid hematic (W. Küster, 1902, 1907)



Grupările prostetice ale enzimelor catalază, peroxidază și citocrom b sînt probabil identice cu hemul din hemoglobină. O structură foarte apropiată dar nu identică cu acestea are gruparea prostetică a citocromului c (D. Keilin, 1913 ; K. Zeile, 1935).

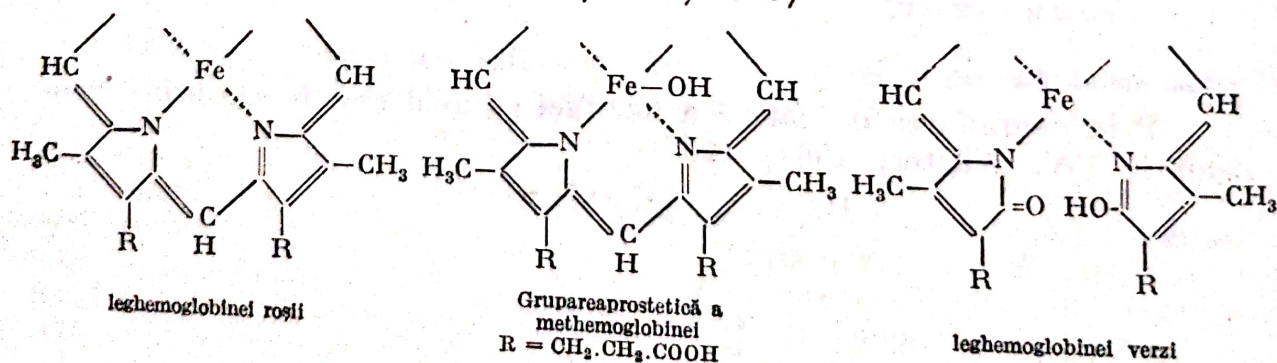
Gruparea prostetică a fermentului respirator și a citocromilor a și a_3 sînt probabil identice sau au o structură foarte apropiată cu hemul de



spirografis, care formează gruparea prostetică a clorocruorinei (J. L. Melnick, 1941). Clorocruorina este o cromoproteidă cu rol de pigment respirator din plasma sangvină a unor anelide, cum este viermele *Spirographis* (E. R. Lankester, 1867; H. M. Fox, 1926, 1932, 1934).

Hemul de spirografis se deosebește de hemul din hemoglobină prin prezența la C-2 a unei grupări aldehidice în locul grupării vinilice (O. Warburg și E. Negelein, 1932; H. Fischer și C. v. Seemann, 1936). Structura hemului de spirografis a fost confirmată prin sinteză (H. Fischer și G. Wecker, 1941/42).

Gruparea prostetică a leghemoglobinei roșii din nodozitățile de pe rădăcinile leguminoaselor (v.p. 308) este identică cu hemul din hemoglobină, cea a metleghemoglobinei brune cu hematina din methemoglobină, iar gruparea prostetică a leghemoglobinei de culoare verde este probabil un produs de oxidare a hemului, după cum se vede în următoarele formule parțiale (A. I. Virtanen și colab., 1946, 1949)



Porfirine cu fier identice sau cu structură apropiată cu cea a hemului din hemoglobină au mai fost găsite în drojdia de bere (H. Fischer și colab., 1924, 1928) și în boabele de grâu, secară, orz, ovăz, cacao și în migdale (O. Schumm, 1926).

PORFIRINE FĂRĂ METAL DIN REGNUL VEGETAL

Mai puțin răspândite în regnul vegetal decât metaloporfirinele sînt porfirinele propriu-zise.

Există indicații că feofitine, care se formează prin eliminarea atomului de Mg din clorofile (v. p. 529) s-ar găsi în țesuturi vegetale. Feofitine *a* și *b* au fost identificate în frunzele de *Nicotiana tabacum* și *rustica* (B. I. Pozsár, 1959).

Protoporfirina, care se obține prin eliminarea atomului de fier din hem (v. p. 539), a fost identificată în orzul încolțit și în frunzele unor plante ca de exemplu în cele de spanac, salată, cartofi, porumb, sfeclă, urzici etc. (H. Fischer și F. Schwerdtel, 1926 ; O. Schumm, 1926). Protoporfirina a mai fost găsită în drojdie și în culturi de *Rhodovibrio* (H. Fischer și J. Hasenkamp, 1935).

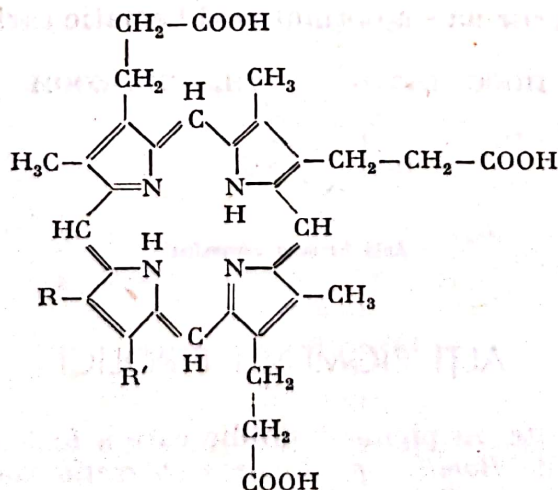
Hematoporfirina, care se formează teoretic prin aditie de H_2O la grupările vinilice ale protoporfirinei (v. p. 541), a fost identificată într-un mutant de *Chlorella vulgaris* (S. Granick și colab., 1953).

Koproporfirina I este un acid tetrabazic izolat mai întîi din urina oamenilor suferind de hematomporfirinurie (H. Fischer, 1915). Mai tîrziu koproporfirina I a fost găsită în regnul vegetal în drojdia de bere, *Aspergillus oryzae*, malt, frunzele de salată, spanac, urzici, sfeclă și altele (H. Fischer și colab., 1924—1926 ; H. Fischer, 1929).

Din amestec acid acetic glacial-piridină, koproporfirina I cristalizează în prisme.

Koproporfirina III, izomeră cu koproporfirina I, este o însoțitoare a acesteia în urină (H. Fischer și colab., 1929 ; W. Grotepass, 1938).

Koproporfirina III este sintetizată de numeroase microorganisme, nu însă de drojdie (A. Jakob, 1939 ; C. H. Gray și L. B. Holt, 1948 ; M. O'L. Crowe și A. Walker, 1952).

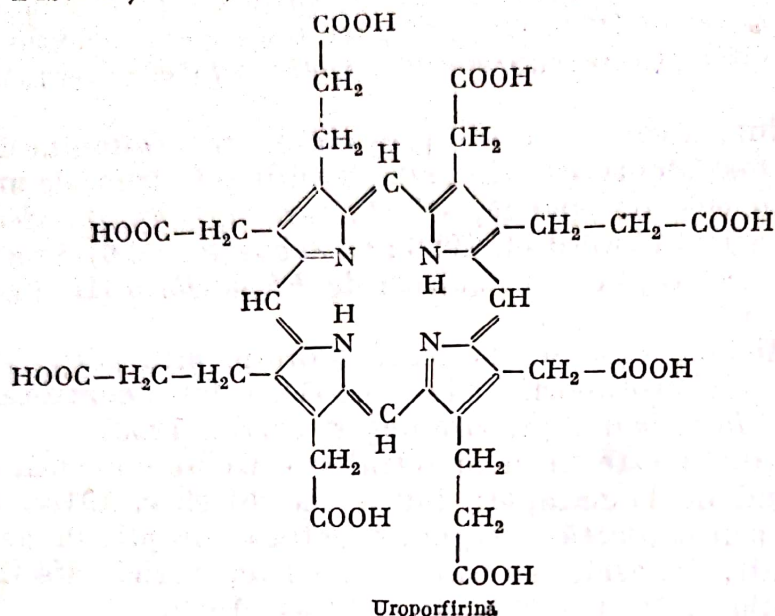


Koproporfirină

- I R = CH_2CH_2COOH
 R' = CH_3
 III R = CH_3
 R' = CH_2CH_2COOH

Esterul tetrametilic al koproporfirinei III se caracterizează prin dimorfism (p. t. 142 și 172°C).

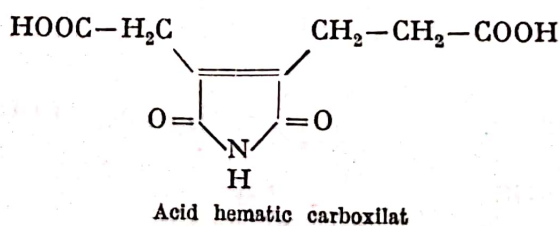
Uroporfirina este un acid octobazic care apare în cantitate mai mare în cazuri patologice în urină (E. Salkovski, 1891; O. Hammersten, 1892; H. Fischer, 1915, 1925).



În regnul vegetal uroporfirina apare probabil în tegumentul semințelor de *Vicia* sp. (R. N. Goodwin și colab., 1951).

Prin decarboxilare parțială uroporfirina se transformă în koproporfirină I (H. Fischer și W. Zerweck, 1924). Din amestec acid acetic glacial-piridină uroporfirina cristalizează în ace de culoare roșie închisă. Formează ester octometilic cu p. t. 295–302°C.

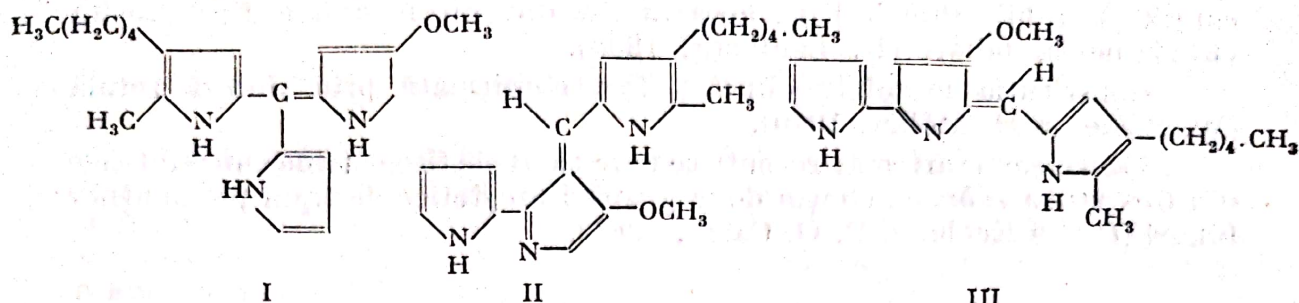
Prin oxidare cu acid cronic s-a obținut din koproporfirină I acid hematic și din uroporfirină s-a obținut acid hematic carboxilat (H. Fischer, 1916/17).



ALȚI PIGMENȚI PIROLICI

Prodigiozina este un pigment pirolitic care a fost izolat mai întâi din mediile de cultură de *Bacillus prodigiosus* (*Serratia marcescens*) (F. Wrede și O. Hettche, 1929) și găsit mai apoi și în mediile de cultură ale unor actinomicete (E. Dietzel, 1934; J. H. Perry, 1961). Prodigiozina a fost identificată și în bacteriile marine *Serratia marnorubra* (D. P. Courington și T. W. Goodwin, 1956).

Pentru prodigiozină a fost propusă mai întâi formula I (F. Wrede și A. Rothhaas, 1934) și mai recent formulele II sau III (H. H. Waserman și colab., 1960)



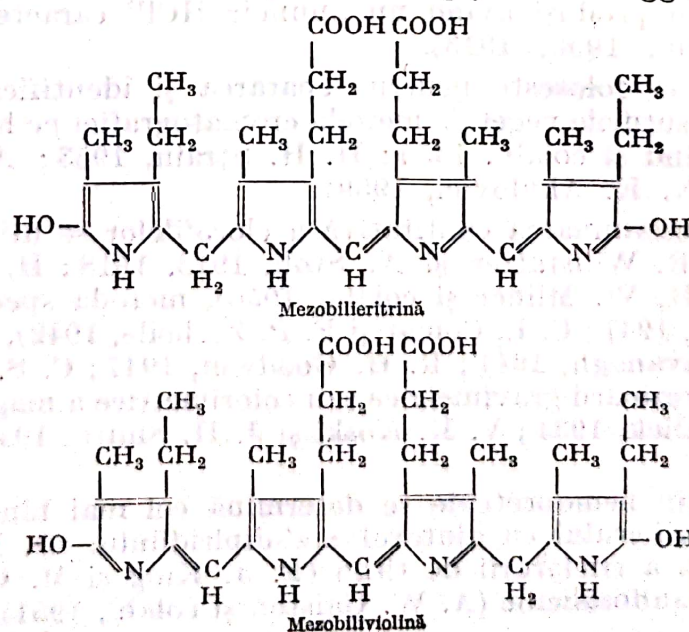
Prodigiozina este ușor solubilă în solvenți organici și insolubilă în apă. Din eter de petrol cristalizează sub formă de piramide roșii, p. t. 151—152°C (E. N. Morgan și E. M. Tanner, 1955). Prodigiozina formează săruri cu acizii percloric, benzoic, salicilic și picric. Cu Zn dă o sare complexă, cristalină (p. t. 176°C), insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici.

Prodigiozină izomeră cu cea naturală din *Bacillus prodigiosus* a fost obținută prin sinteză (H. Rapoport și K. G. Holden, 1962).

Pentru cunoașterea legăturii genetice dintre hemuri și clorofile este interesantă existența anumitor produși de degradare a acestor pigmenți în materiale fosile de origine geologică diferită (A. Treibs, 1934—1936).

Ficobiline. Prin ficobiline se înțeleg grupările prostetice ale cromoproteidelor ficoeritrine și ficociane din algele roșii (v. p. 310). Gruparea prostetică a ficoeritribilinelor se numește ficoeritrobilină, iar cea a ficocianelor se numește ficocianobilină. Cele două grupări prostetice sînt pigmenți pirolici înrudiți cu pigmenții biliari, cum sînt bilirubina și biliverdina.

Ficoeritrobilina este identică cu mezobilieritrina și ficocianobilina este identică cu mezobiliviolina (R. Lemberg și J. W. Legge, 1949)



Ficobilinele dau la tratare cu KOH metanolic 10 % glaucobilină. Aceasta se obține și din mezobilirubină sub acțiunea clorurii ferice la cald, urmată de tratare cu alcalii. Mezobilirubina este un produs de reducere catalitică a bilirubinei. Prin aceasta s-a dovedit înrudirea ficobilinelor cu pigmentii biliari (R. Lemberg, 1933).

Constituția mezobiliviolinei a fost confirmată prin sinteză totală (W. Siedel și H. Möller, 1940).

După cercetări mai recente se pare că unele ficoeritrine cum sînt cele din *Ceramium rubrum*, conțin două grupări prostetice de tipul pigmentilor biliari (C. Oh Eocha și P. O. Carra, 1961).

PRINCIPIILE DE IZOLARE ȘI DETERMINARE

Pentru izolarea clorofilei *a* și *b* din organele verzi ale plantelor au fost recomandate numeroase metode, care constau în principiu în extragerea cu solvenți organici, purificarea extractelor și separarea cromatografică pe coloană a clorofilei *a* și *b*, folosind ca material adsorbant cel mai bine zaharoză fin măcinată (M. Tswett, 1906; R. Willstätter și A. Stoll, 1913; A. Winterstein și G. Stein, 1933; G. Mackinney, 1940; E. P. Zscheile și C. L. Comar, 1941; H. Strain și W. M. Manning, 1942; V. M. Koski, 1950; A. Stoll și E. Wiedemann, 1952; J. H. C. Smith și A. Benitez, 1955; A. F. H. Anderson și M. Calvin, 1962 ș. a.).

Clorofila poate fi identificată prin „proba fazelor” (v. p. 527) sau prin spectrele în UV, vizibil, IR și de fluorescență (S. Granick și colab., 1953; J. W. Weigl și R. Livingston, 1953).

La separarea și identificarea diferiților produși de transformare și degradare a clorofilelor se poate face uz de repartiția lor diferită între un solvent organic nemiscibil cu apă și o soluție apoasă de HCl de concentrație diferită, diferiții produși avînd un „număr HCl” caracteristic (R. Willstätter și colab., 1906, 1913).

Mai nou se folosește pentru separarea și identificarea diferitelor porfirine din țesuturile vegetale metoda cromatografiei pe hîrtie (L. Bauer, 1952; E. F. Lind și colab., 1953; H. H. Strain, 1953; A. H. Sporer și colab., 1954; N. K. Akulovici, 1959).

Pentru determinarea cantitativă a clorofilelor se utilizează metoda colorimetrică (R. Willstätter și A. Stoll, 1913, 1918; H. G. Petering și colab., 1940; H. W. Milner și colab., 1950), metoda spectrofotometrică (G. Mackinney, 1941; C. L. Comar și F. P. Zscheile, 1942), metoda fluorometrică (F. Kavanagh, 1941; R. H. Goodwin, 1947; C. S. French, 1954) și metoda determinării gravimetrice sau colorimetrice a magneziului (N. T. Deleanu și J. Dick, 1934; V. M. Koski și J. H. Smith, 1948; S. Granick, 1950).

Hemul din hemoproteide se determină cel mai bine prin dozarea colorimetrică a fierului cu ajutorul α, α' -dipiridilului (D. Keilin și E. F. Hartree, 1945), a triclorurii de titan (E. J. King și M. Gilchrist, 1947) sau a acidului sulfosalicilic (A. W. Galston și colab., 1951).

Hemul din leghemoglobină se poate doza sub formă de piridin-hemocromogen prin tratarea extractelor apoase alcalinizate ale nodozităților cu piridină și $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (F. G. Smith și colab., 1949).

ROL FIZIOLOGIC

Porfirinele cu Mg și Fe joacă un rol deosebit de important în procesele energetice care se desfășoară în organismele vegetale. Clorofilele fac parte din sistemul de pigmenți din cloroplaste care au rolul de a absorbi și transmite energia luminoasă solară necesară descompunerii fotochimice a apei în procesul de fotosinteză.

Porfirinelor cu fier le revine un rol catalitic important în principalele procese de degradări oxidative din organismele vii.

UTILIZĂRI PRACTICE

Preparate de clorofilă, obținute de obicei prin extragerea urzicilor fin măcinate cu acetonă apoasă și adsorbirea pigmentului pe pulbere de talc, sînt cîteodată folosite drept coloranți în industria cosmetică la colorarea săpunurilor, uleiurilor etc. Clorofila poate fi folosită ca prooxidant, de exemplu în procesul de autooxidare a lipidelor. Clorofila și feofitina sînt utilizate ca sensibilizatori în reacții de fotooxidare (G. P. Brin și A. A. Kresnovski, 1957).

S-a constatat că în reacțiile fotosensibilizate de către clorofilă și feofitină apar radicali liberi (V. E. Karpitskaia și colab., 1962).

Capitolul IX

CAROTINOIDE

Alături de terpenoide, politerpenoide (care intră în constituția uleiurilor eterice și a rășinilor vegetale, v. vol. II) și steroide, carotinoidele fac parte din substanțele cu structură poliizoprenică. Datorită numărului mare de duble legături conjugate, caracteristice pentru marea majoritate a carotinoidelor, acestea constituie pigmenți, care dau culoare galbenă, portocalie sau roșie țesutului în care apar. Denumirea de carotinoide a fost propusă de botanistul M. Tvet (1911) și cuprinde grupul de pigmenți al căror principal reprezentant este β -carotina. Acest pigment dă culoarea portocalie morcovilor (*Daucus carota*) și este o hidrocarbură cu 40 de atomi de carbon formată din 8 resturi izoprenice. Nu toate carotinoidele sînt hidrocarburi, majoritatea lor conțin și oxigen mai ales sub formă de grupări hidroxilice.

Toate țesuturile verzi conțin pe lângă clorofilă și carotinoide, în cantități variabile, în funcție de faza de vegetație a plantei. Carotinoide se găsesc și în unele flori (petale și polen), precum și în unele fructe, semințe și rădăcini. De fapt, carotinoidele au o răspîndire universală, se găsesc și în plante inferioare, alge, ciuperci, bacterii, de asemenea în organismul animal. În animalele superioare carotinoidele au un rol esențial datorită legăturii biochimice cu vitamina A (v. p. 696) și cu retinenul, substanță importantă în procesul biochimic al vederii. Carotinoidele constituie astfel un component indispensabil al hranei animalelor.

Carotinoidele fiind pigmenți liposolubili, se găsesc în țesuturi solvite în lipide sau sub formă cristalină.

Rolul fiziologic vegetal al carotinoidelor, desigur deosebit de important, constituie încă o problemă insuficient lămurită.

Conținutul în acești pigmenți depinde în afară de faza de vegetație și de o serie de factori cum sînt condițiile de lumină, temperatură și sol.

Prezența carotinoidelor în morcovi și în frunzele de toamnă a fost dovedită de H. Wackenroder (1831) și J. Berzelius (1837). Descoperirea

de către M. Tvet (1906) a metodei cromatografice de adsorbție pe coloană a avut un rol primordial în separarea și cercetarea amestecurilor naturale de carotinoide.

Soluțiile de carotinoide pure prezintă benzi de absorbție caracteristice în vizibil. Spectrul de absorbție al carotinei a fost observat prima dată de G. Bertrand și G. Poirault (1892).

Îmbunătățirea metodelor de izolare și cercetare au permis dovedirea structurii multor carotinoide. Au fost extrase din diferite surse vegetale și determinată structura la peste optzeci de carotinoide, majoritatea fiind constituite din 40 de atomi de carbon; un număr relativ restrâns au catenă mai scurtă, rezultată probabil prin degradarea oxidativă a primelor.

Carotinoidele cu 40 de atomi de carbon se împart în hidrocarburi carotinoidice și în carotinoide cu oxigen, care conțin grupări hidroxilice, carbonilice, carboxilice sau oxidice (epoxizi și oxizi furanoidici). Carotinoidele hidroxilate numite xantofile se găsesc adeseori esterificate cu acizi grași superiori în primul rând cu acid palmitic.

Carotinoidele cu mai puțin de 40 de atomi de carbon sînt aldehide sau acizi.

Datorită ușurinței cu care se autooxidează, carotinoidele trebuie ferite de contactul cu oxigenul și de lumină.

Atît sub formă cristalizată cît și sub formă de soluție, carotinoidele se transformă prin autooxidare, mai repede sau mai încet, după gradul de puritate, în produși incolori rezultați în urma ruperii catenei. Au fost cercetați produșii de autooxidare ai β -carotinei și ai cîtorva carotinoide, identificîndu-se unii produși cu catena încă nedegradată și anume derivați hidroxilați și epoxizi ai carotinoidelor respective, precum și unii produși de degradare de tipul carotinalilor naturali (B. Savinov și colab., 1950; C. Bodea și colab., 1955—1957).

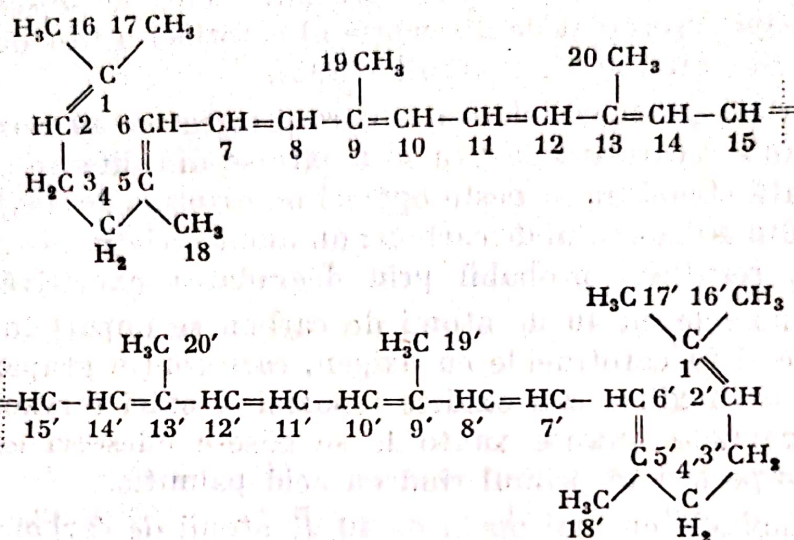
Carotinoidele dau reacții de culoare cu unii reactivi, cum sînt colorațiile intens albastre care se obțin cu clorură de stibiu (F. H. Carr și E. A. Price, 1926), cu H_2SO_4 concentrat (Marquart, 1835; R. Kuhn și A. Winterstein, 1928) și cu alți acizi.

CAROTINOIDE CU 40 DE ATOMI DE CARBON

HIDROCARBURI CAROTINOIDICE

Principalele hidrocarburi carotinoidice au formula brută $C_{40}H_{56}$. Cele opt unități izoprenice sînt unite cîte patru după principiul „cap la coadă” molecula fiind formată din două jumătăți de cele mai multe ori simetrice. În cele ce urmează vor fi prezentate principalele tipuri de catene ale hidrocarburilor carotinoidice.

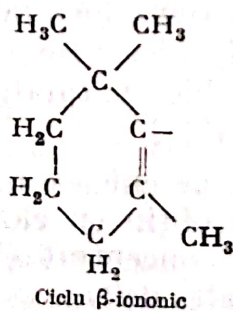
Licopina are catena complet aciclică și conține 13 duble legături dintre care 11 sînt conjugate. Formula de mai jos reprezintă structura lycopinei



Licopină

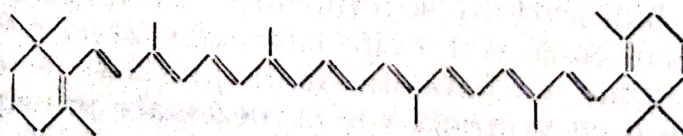
Țesuturile bogate în licopină au culoare roșie; de exemplu culoarea roșie a fructelor de tomate se datorește în primul rînd lycopinei.

β-Carotina, principala hidrocarbură carotinoidică, se caracterizează printr-o catenă terminată la ambele margini cu cîte un ciclu care are o



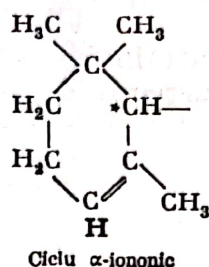
Ciclu β-iononic

dublă legătură $\Delta^{5,6}$, denumit ciclu β-iononic. Sistemul polienic al β-carotinei cuprinde 11 duble legături conjugate. Țesuturile bogate în β-carotină, de exemplu morcovii, au culoare portocalie. Structura β-carotinei poate fi reprezentată simplificat în felul următor



β-Carotină

În unele carotinoide, ciclul iononic are dubla legătură $\Delta^{4:5}$ și astfel atomul C_6 devine asimetric. Acest ciclu denumit α -iononic conferă carotinoidelor în care se găsește activitate optică



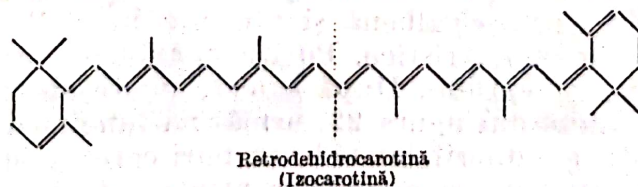
α -Carotina însoțește de obicei β -carotina în proporție de 15–20 %. Catena α -carotinei se termină la o margine cu un ciclu β -iononic și la cealaltă margine cu un ciclu α -iononic. În felul acesta α -carotina dispune de numai 10 duble legături conjugate și de una izolată. Culoarea α -carotinei este mai deschisă decât a β -carotinei.

În mediu de etoxid de Na, α -carotina se transformă parțial în β -carotină (P. Karrer și E. Jucker, 1947).

În tabela 66 sînt cuprinse toate hidrocarburile carotinoidice naturale $C_{40}H_{56}$. Catena acestora reprezintă împerechieri de jumătăți de catene de tipul celor descrise mai înainte. De asemenea sînt înscrise și alte hidrocarburi carotinoidice naturale, cu un grad de nesaturare mai mic, unele fiind chiar incolore, cum sînt fitofluenul și fitoenul, precum și cîteva hidrocarburi cu grad de nesaturare mai ridicat decât al celor $C_{40}H_{56}$. Fitoenul și fitofluenul însoțesc pigmenții carotinoidici, avînd se pare un rol în biosinteza acestora.

Unele hidrocarburi carotinoidice cu grad de nesaturare mai ridicat decât $C_{40}H_{56}$ au fost obținute mai întîi prin sinteză parțială și ulterior găsite și în plante, cum este de exemplu cazul 3',4'-dehidrolipocinei și al bisdehidrolipocinei.

Prin sinteză parțială au fost obținute o serie de hidrocarburi carotinoidice cu sistemul polienic de tip „retro” caracterizat prin prezența unei legături simple în mijlocul catenei (W. Oroshnik și colab., 1952). Reprezentantul tipic al carotinoidelor „retro” este retrodehidrocarotina (v. p. 554), reprezentată schematic în felul următor



Retrodehidrocarotina și alte hidrocarburi carotinoidice „retro” nu au fost găsite încă în plante. Au fost însă izolate unele carotinoide cu oxigen cum sînt esşoltxantina și rodoxantina, a căror catenă

are sistemul polienic „retro”. Cu ajutorul spectrelor în IR se poate pune în evidență sistemul polienic de tipul „retro”, printr-un dublet situat la 955 și 977 cm^{-1} , spre deosebire de carotinoidele „normale”, care prezintă o singură bandă în această regiune situată la 965 cm^{-1} (H. H. Strain și colab., 1961).

La dovedirea structurii carotinoidelor au contribuit, în primul rând, cercetările lui R. Kuhn, P. Karrer și L. Zechmeister (1928—1935). Con-

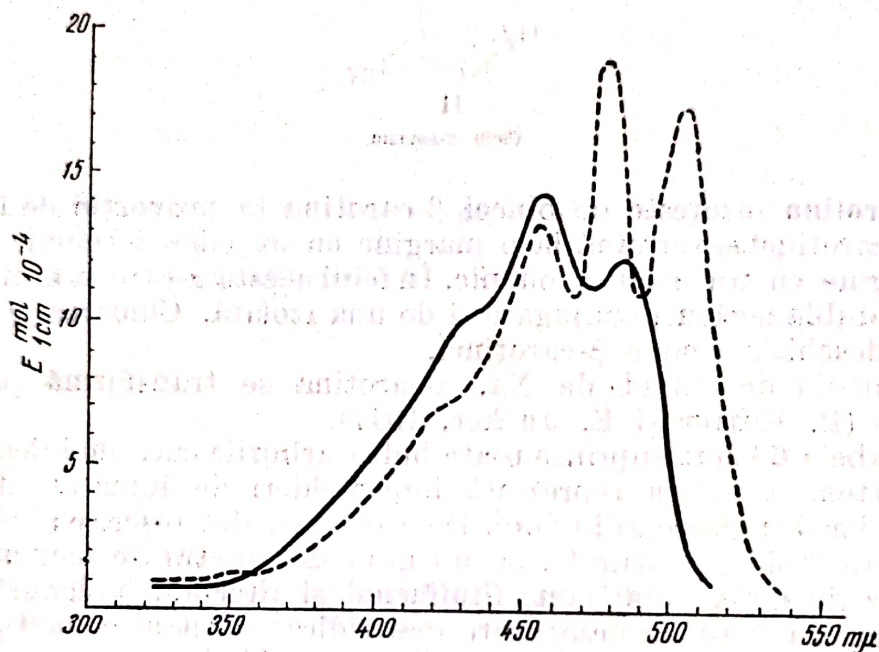
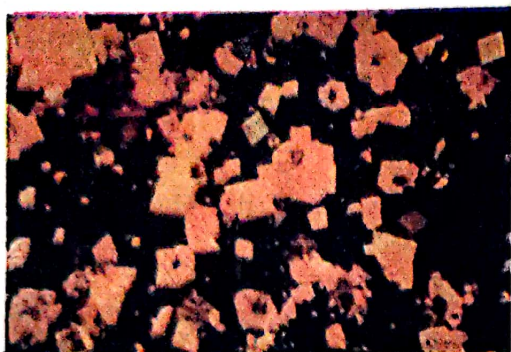


Fig. 22. — Curbele de absorbție în hexan ale β-carotinei (—) și lycopinei (....).

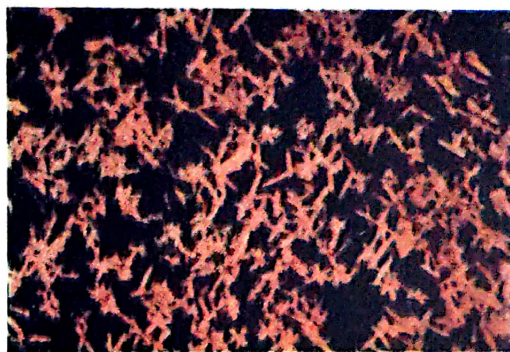
firmarea structurii carotinoidelor prin sinteză totală s-a realizat ulterior, prima sinteză fiind aceea a β-carotinei (P. Karrer, 1949; H. H. Inhoffen, 1950). Pentru obținerea tehnică a β-carotinei sintetice se aplică schema $C_{19} + C_2 + C_{19} = C_{40}$ elaborată de O. Isler (1956). Au fost obținute pe cale semisintetică și sintetică numeroase carotinoide naturale, precum și multe alte carotinoide.

Proprietăți fizice. Majoritatea hidrocarburilor carotinoidice sînt substanțe cristalizate (v. planșa II), solubile în benzen, cloroform, eter, sulfură de carbon, puțin solubile în acetonă, eter de petrol, benzină. Soluțiile diluate au culoare galbenă și prezintă în vizibil două sau trei maxime de absorbție caracteristice. Poziția maximelor de absorbție este influențată de felul solventului. După cum se poate observa cu ușurință din tabela 66 precum și din figura 22, urmărind lungimea de undă a maximelor de absorbție ale diferitelor hidrocarburi carotinoidice, orice modificare a sistemului polienic se oglindește printr-o deplasare a maximelor de absorbție (L. Zechmeister și colab., 1943).

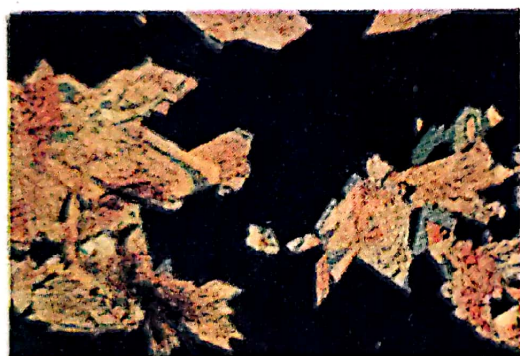
Unele hidrocarburi carotinoidice cum este α-carotina și ε₁-carotina sînt optic active. Din cauza culorii intense a soluțiilor, activitatea optică trebuie determinată cu lumină roșie, linia C, sau cu lampă de cadmiu.



β -Carotină



Licopină



Criptoxantină



Zeaxantină



Cantaxantină



Dimetilesterul crocetinei

Plasa II. — Cristale de carotinoide.

Izomeria cis-trans. Marea majoritate a carotinoidelor naturale au configurația trans-total, aceasta fiind forma termodinamic cea mai stabilă. Amestecuri de izomeri cis-trans se obțin ușor sub acțiunea catalitică a iodului, prin încălzire sau prin alte mijloace (L. Zechmeister, 1944). Aceste amestecuri de izomeri se pot separa prin cromatografie de adsorbție pe coloană. Izomerii care se găsesc în coloana cromatografică deasupra zonei cuprinzând forma trans-total se înseamnă cu litere de la începutul alfabetului, iar izomerii care se găsesc sub această zonă, prin litere de la sfârșitul alfabetului. Diferiții izomeri, astfel separați, nu se pot obține cristalizați în stare absolut pură, deoarece prin eluare sau în decursul cristalizării se izomerizează parțial în forma trans-total. Totuși s-au determinat p.t. ale unor izomeri cis-trans, găsindu-se valori mult mai scăzute față de cele ale formei trans-total. Maximele de absorbție ale izomerilor cis-trans sînt deplasate hipsocrom cu cîtiva m μ față de forma trans-total. Urmărirea spectrelor în ultraviolet permite observarea unui maxim caracteristic numit „cis-peak” situat la 330—340 m μ .

Izomerii cis-trans ai carotinoidelor cu sistemul polienic „retro” nu prezintă „cis-peak” net în ultraviolet (L. Zechmeister și L. Wallcave, 1953).

Prin studierea maximelor de absorbție în IR se poate localiza dubla legătură care are configurația cis (K. Lunde și L. Zechmeister, 1955).

Se pare că există și în natură izomeri cis-trans care însoțesc forma trans-total și nu reprezintă întotdeauna rezultatul unei izomerizări produse în decursul prelucrării extractelor sau al păstrării materialului vegetal. Astfel este cazul prolicopinei, care însoțește lycopina în unele soiuri de tomate.

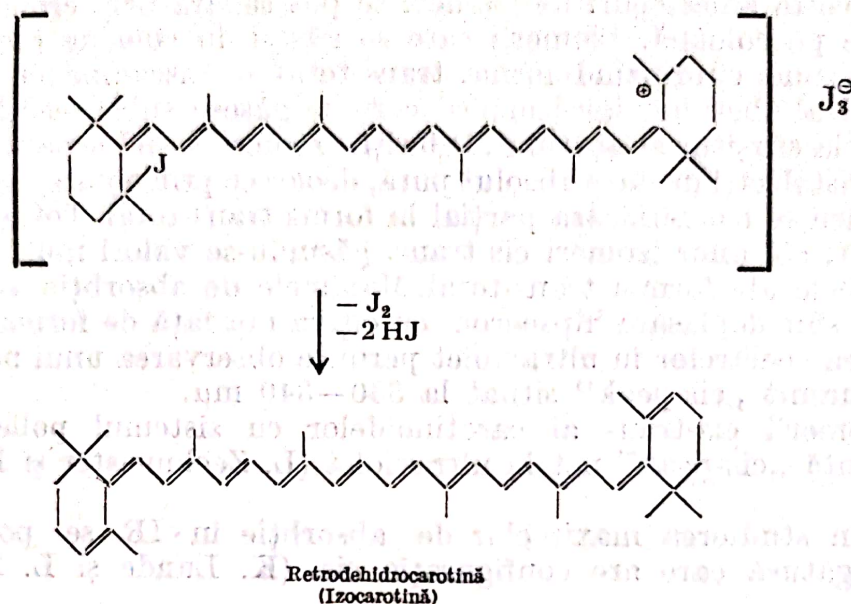
Proprietăți chimice. Carotinoidele sînt substanțe cu activitate chimică ridicată, care se datorește în primul rînd numeroaselor duble legături din moleculă.

Hidrogenarea. Prin hidrogenare catalitică cu Pt se obțin hidrocarburile complet saturate, cu aspect de parafină, numite perhidrocarotine. Din cantitatea de hidrogen adăugat se poate determina numărul dublelor legături din molecula carotinoidei respective (R. Kuhn și E. F. Möller, 1934). Prin hidrogenare cu Ni Raney se pot obține produși de hidrogenare parțială (G. Georbach și P. Hochbahn, 1956).

Halogenarea. Pentru determinarea numărului de duble legături s-au utilizat diferiți reactivi de halogenare. Produșii rezultați nu au fost însă cercetați decît în unele cazuri și în măsură incompletă. Au fost izolați produși di-, tri- și tetraiodurați îndeosebi ai β -carotinei.

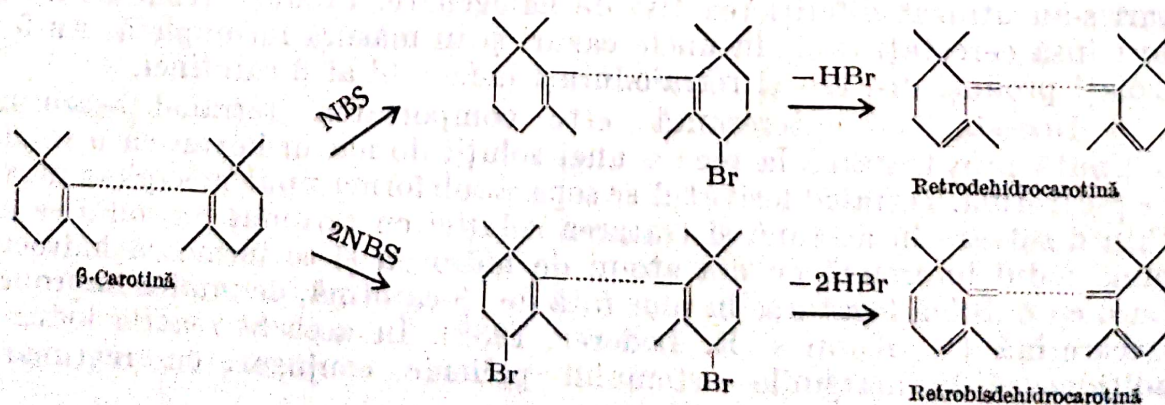
Deosebit de interesantă este comportarea tetraiod- β -carotinei obținută prin tratarea la rece a unei soluții de iod în hexan cu o soluție de β -carotină. Tetraiodderivatul se separă sub forma unui precipitat negru. Prin dizolvare în acetonă și tratarea soluției cu tiosulfat de sodiu se elimină iodul împreună cu doi atomi de hidrogen și se formează hidrocarbura cu o dublă legătură în plus față de β -carotină, denumită impropriu izocarotină (R. Kuhn și E. Lederer, 1932). În această reacție iodul se adăunează la marginile sistemului polenic conjugat, cu regrouparea

dublelor legături, iar prin eliminarea de J_2 și $2HJ$ rezultă, conform schemei de mai jos, retrodehidrocarotina (p. t. 192°C , λ_{max} 502, 471, hexan) (P. Karrer și G. Schwab, 1940)

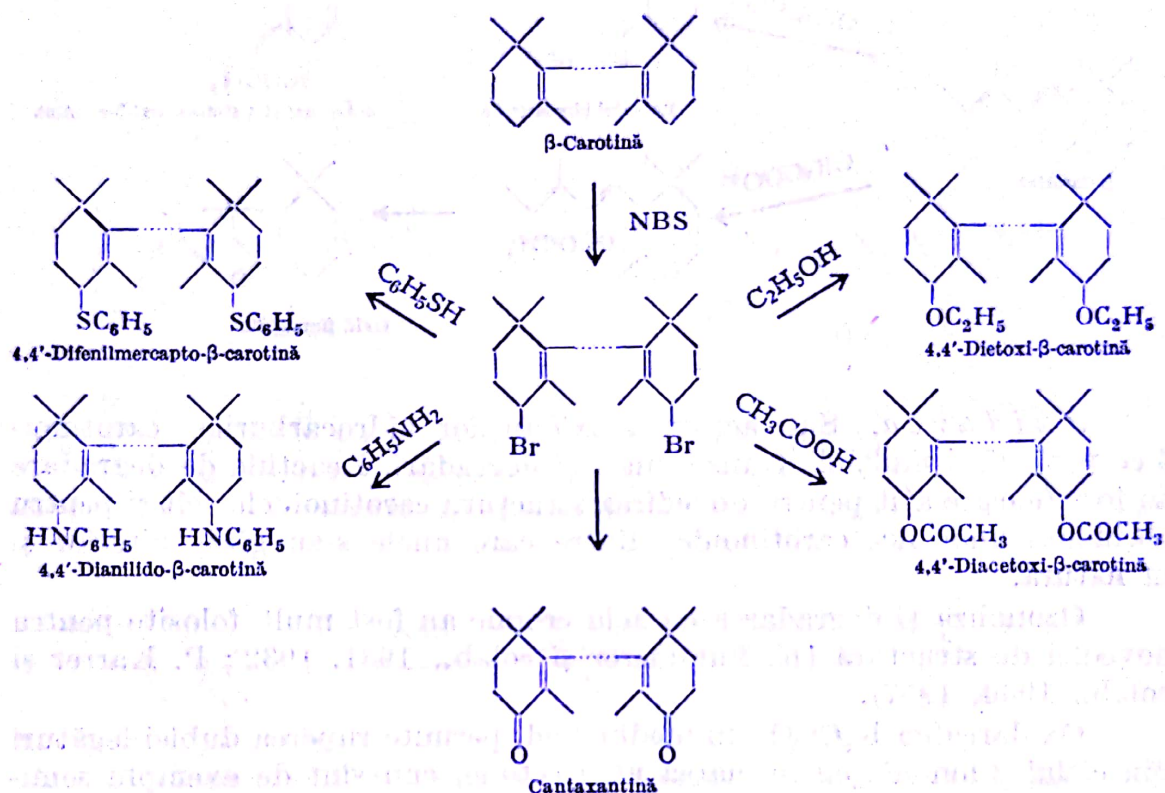


Clorurarea β -carotinei în soluție de CS_2 a permis obținerea diclorocarotinei (p. t. $103-104^\circ\text{C}$ desc., λ_{max} 484, 452,5 $\text{m}\mu$) care trece ca și tetraiodcarotina în retrodehidrocarotină (C. Bodea și E. Nicoară, 1959).

Reacția cu bromsuccinimidă. Prin tratarea β -carotinei sau a altor hidrocarburi carotinoidice dizolvate în tetraclorură de carbon sau cloroform (din care s-a îndepărtat etanolul) cu bromsuccinimidă (NBS) se obține un amestec de dehidrocarotinoide. Reacția de dehidrogenare se petrece în două etape. Mai întâi are loc substituția cu brom a unui atom de hidrogen de la metilenul alilic și apoi eliminarea bromului sub formă de acid bromhidric (P. Karrer și J. Rutschmann, 1945; L. Zechmeister și colab., 1953—1956). De exemplu, din β -carotină s-a obținut un amestec de retrodehidrocarotină, retrobisdehidrocarotină și în cantități mai mici și alte dehidrocarotinoide, conform schemei următoare



Dacă reacția β -carotinei cu bromsuccinimidă are loc în soluție clorformică care conține adaosul obișnuit de 1% etanol sau dacă după îndepărtarea etanolului din clorform se adaugă soluției un alt alcool sau alte substanțe, ca acid acetic, fenilmercaptan sau anilină, se obțin derivați substituiți ai β -carotinei în poziția 4 respectiv 4,4', conform schemei următoare

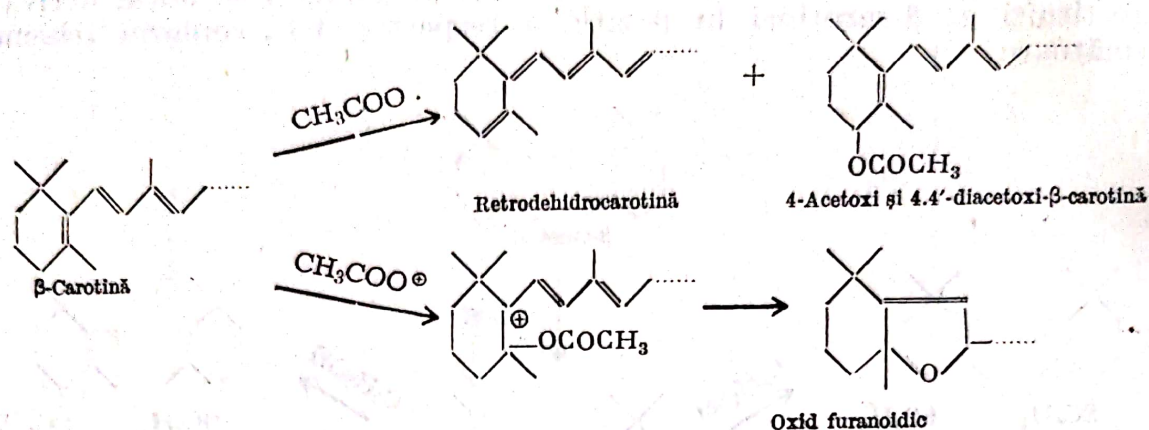


Acidul bromhidric format în reacție trebuie neutralizat cu N-etilmorfolină. Când s-a utilizat, în cazul reacției cu adaos de etanol, N-fenilmorfolină pentru neutralizare, s-au obținut cantaxantină (4,4'-diceto- β -carotină) și cantități mici de echinenonă (4-ceto- β -carotină) și 4-ceto-3',4'-dehidro- β -carotină (F. J. Petracek și L. Zechmeister, 1956; P. Karrer și colab., 1958, 1959).

Reacția cu adaos de acid acetic permite prepararea în condiții bune a 4,4'-diacetoxi- β -carotinei care prin hidroliză trece în izozeaxantină. Au fost stabilite și condițiile pentru obținerea derivatului monosubstituit.

Prin acțiunea tetraacetatului de Pb asupra β -carotinei sau asupra altor carotinoide se obțin o serie de produși, dintre care cei mai importanți sînt produși de dehidrogenare, 4-acetoxiderivați și oxizi furanoidici. Tetraacetatul acționează atît prin radicali cît și prin ioni acetoxi. În cazul β -carotinei reacția permite obținerea retrodehidrocarotinei, 4-acetoxi- β -carotinei, 4,4'-diacetoxi- β -carotinei și a mutatocromului (oxidul

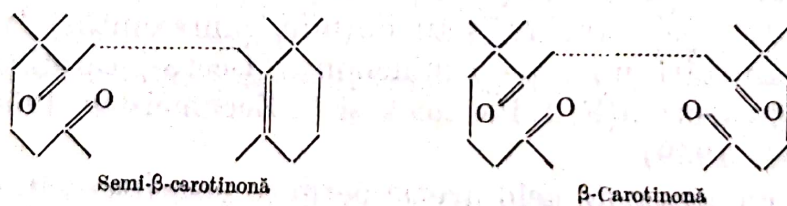
furanoidic al β -carotinei). Reacția poate fi reprezentată schematic în felul următor (C. Bodea și colab., 1960/61)



Oxidarea. Sub acțiunea oxidanților hidrocarburile carotinoide pot suferi multiple transformări și degradări. Reacțiile de degradare au fost folosite atât pentru dovedirea structurii carotinoidelor cât și pentru obținerea unor noi carotinoide, dintre care unele s-au găsit ulterior și în natură.

Ozonoliza și degradarea cu acid cronic au fost mult folosite pentru dovediri de structură (R. Pummerer și colab., 1931, 1932; P. Karrer și colab., 1930, 1957).

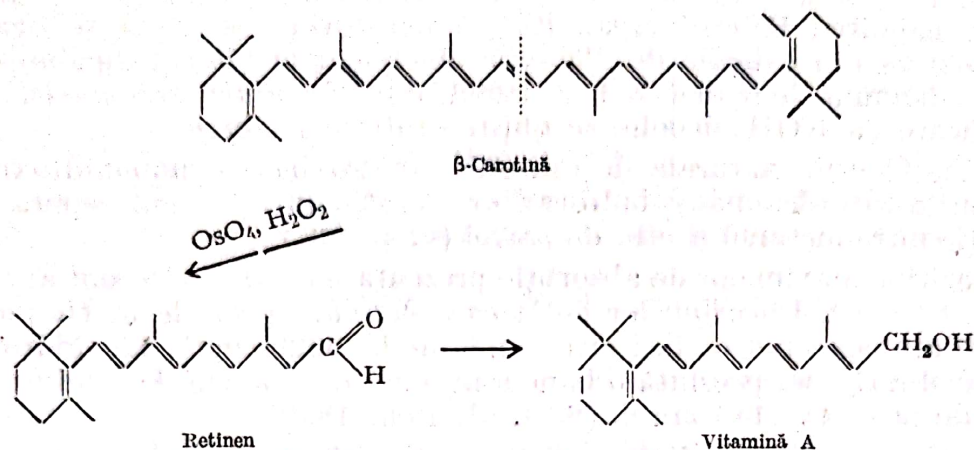
Oxidarea cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, în mediu acid, permite ruperea dublei legături din ciclul β -iononic cu formarea unor cetone, cum sînt de exemplu semi- β -carotinona și β -carotinona, a căror structură este următoarea (R. Kuhn și H. Brockmann, 1933)



Oxidarea cu KMnO_4 duce la ruperea catenei cu precădere la dubla legătură $\Delta^{7':8'}$ cu formarea unor aldehide C_{30} denumite 8'-licopinal, 8'- β -carotinal etc. Degradări oxidative cu formarea acelorași produși se petrec și în țesuturi (v. p. 565).

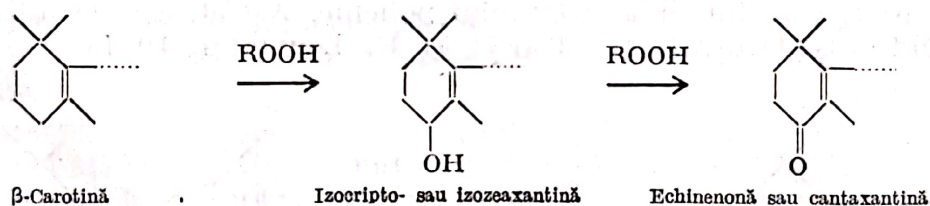
Ruperea oxidativă a β -carotinei la dubla legătură $\Delta^{15:15'}$, situată la mijlocul catenei, s-a putut realiza cu OsO_4 și H_2O_2 . Aldehida C_{20} sau

retinenul, rezultată în această reacție, a fost transformată prin hidrogenare în vitamină A (N. L. Wendler și colab., 1950)



Peracizii și în măsură mai mică hidroperoxizii oxidează dubla legătură $\Delta^{5,6}$ din ciclul β -iononic cu formarea 5,6-epoxizilor (v. p. 562).

Hidroperoxidul de tetralină oxidează β -carotina la metilenul alilic cu formare de 4-hidroxi- și 4-ceto-derivați (C. Bodea și colab., 1959)



Cînd oxidarea are loc numai la unul din ciclurile β -iononice se formează izocriptoxantină și echinenonă, iar cînd are loc la ambele inele iononice apare izozeaxantină și cantaxantină.

XANTOFILE

Carotinoidele naturale hidroxilate, denumite xantofile, derivă de la diferitele hidrocarburi; mai importante sînt cele monohidroxilate și dihidroxilate. Xantofilele superior oxidate dispun atît de grupări hidroxilice cît și de grupări carbonilice sau oxidice. Xantofilele naturale au gruparea hidroxilică la C_3 respectiv C_3' . Unele xantofile găsite în plante inferioare au gruparea hidroxilică la C_1 sau C_1' .

Cele mai răspîndite xantofile derivă de la β - și α -carotină, cum sînt criptoxantina (3-hidroxi- β -carotina), zeaxantina (3, 3'-dihidroxi- β -carotina) și luteina sau xantofila (3, 3'-dihidroxi- α -carotina). Derivatul monohidroxilat al α -carotinei, denumit fizoxantina se găsește numai în cantități

foarte mici și a fost descoperit mult mai târziu decât xantofilele amintite mai înainte (C. Bodea și E. Nicoară, 1956, 1958).

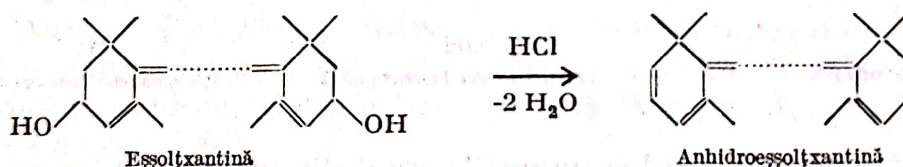
În flori și în frunzele îmbătrânite xantofilele se găsesc esterificate cu acid palmitic. Esterul dipalmitic al zeaxantinei se numește fizalien și s-a extras din caliciile de *Physalis alkekengi*, iar esterul dipalmitic al luteinei denumit helenien a fost izolat din *Helenium autumnale*. Prin saponificare cu KOH alcoolic se obțin xantofilele libere.

Amestecurile naturale de xantofile dihidroxilate și monohidroxilate, care conțin întotdeauna și hidrocarburi carotinoidice, se pot separa prin repartiție între metanol și eter de petrol (v. p. 594).

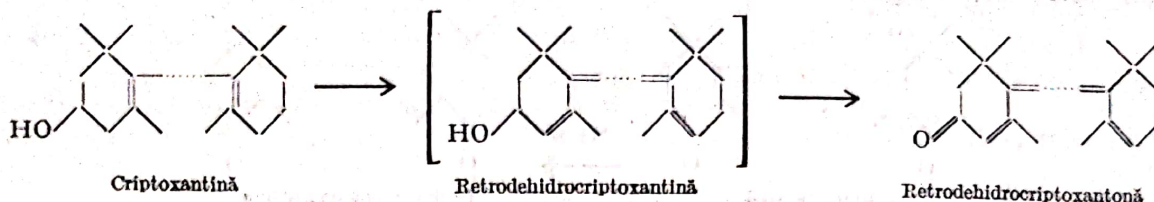
Pozițiile maximelor de absorbție prezentate de xantofile sînt aproape identice cu ale hidrocarburilor de la care derivă. Spectrele în IR pun în evidență gruparea hidroxilică prin banda de la 3620 cm^{-1} , iar hidroxilul secundar din C_3 mai prezintă o bandă în jur de 1030 cm^{-1} și hidroxilul terțiar de la C_1 la 1140 cm^{-1} (S. L. Jensen, 1959).

Gruparea hidroxilică de la C_3 se acetilează cu ușurință prin tratare cu anhidridă acetică în piridină, pe cînd hidroxilul de la C_1 , terțiar, nu se acetilează.

Cînd gruparea hidroxilică se găsește în poziție alilică față de sistemul polenic, cum este cazul eșșoltxantinei (eschsoltzxantinei) naturale sau al izoxantofilelor obținute prin sinteză parțială (v. p. 555), la tratare cu o soluție de HCl în cloroform are loc eliminarea grupării hidroxilice sub formă de apă cu lungirea sistemului polenic. Astfel, eșșoltxantina trece în anhidroeșșoltxantină (P. Karrer și E. Leumann, 1951)



în rodoxantină. În cazul criptoxantinei reacția se poate formula în felul următor (R. Entschel și P. Karrer, 1959)



Retrodehidrocriptoxantina, formată probabil intermediar, a putut fi obținută prin acțiunea tetraacetatului de Pb asupra criptoxantinei (C. Bodea și V. Tămaș, 1961).

În tabela 66 sînt cuprinse xantofilele naturale, găsite în plante superioare și inferioare.

Xantofilele monohidroxilate care conțin în moleculă un ciclu β -iononic neschimbat, cum sînt criptoxantina, fizoxantina și rubixantina, constituie provitamine A. Desigur valoarea de provitamină A este numai jumătate din aceea a β -carotinei.

CAROTINOIDE CARBONILATE

Se cunosc numai puține carotinoide carbonilate naturale. Se remarcă poziția conjugată a carbonilului la sistemul polienic. Adsorbite pe MgO sau alt adsorbant, zonele apar colorate în violet intens. Soluțiile benzenice au culoare portocalie, iar cele alcoolice, roșiatică. Grupările carbonilice pot fi puse în evidență prin transformare în oxime, hidrazone și fenilhidrazone.

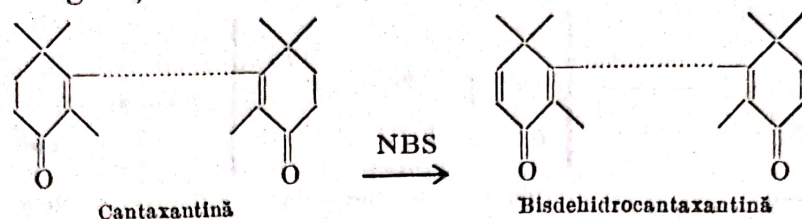
Spectrele de absorbție ale carotinoidelor carbonilate prezintă o deplasare batocromă. În cazul poziției grupării carbonilice la C_4 apar schimbări mari în structura fină a curbei de absorbție (v. fig. 23) (L. Zechmeister și colab., 1944, 1957). Maximele de absorbție ale oximelor sînt deplasate hipsocrom față de cele ale carotinoidei cu carbonilul conjugat.

Hidrogenarea selectivă cu $LiAlH_4$ sau KBH_4 transformă gruparea carbonilică în grupare hidroxică. Reacția este însoțită de o deschidere a culorii soluției și de apariția în spectrul de absorbție a structurii fine, caracteristică sistemului polienic al carotinoidei de bază (F. J. Petracek și L. Zechmeister, 1956; A. Seybold și T. W. Goodwin, 1958; N. I. Krisky și T. H. Goldsmith, 1960).

În tabela 66 sînt cuprinși reprezentanții carotinoidelor carbonilate. Carotinoidele carbonilate naturale poartă gruparea carbonilică la C_3 sau la C_4 , spre deosebire de xantofilele naturale, unde nu au fost găsiți încă reprezentanți cu hidroxilul în C_4 .

Cantaxantina (4,4'-diceto- β -carotina) se poate obține *in vitro* din izozeaxantină prin autooxidare sau prin oxidare cu Ag_2O , precum și din β -carotină prin tratare cu hidroperoxid de tetralină (C. Bodea și colab., 1961). Aceste reacții permit explicarea existenței în natură a carotinoidelor 4-carbonilate și lipsa celor 4-hidroxilate, sau existența acestora din urmă în cantități extrem de mici care nu au putut fi puse încă în evidență.

Prin acțiunea bromsuccinimidei asupra cantaxantinei s-a obținut de către H. Faigle și P. Karrer (1961) bisdehidrocantaxantină



Plecând de la cantaxantină s-a putut realiza o metodă elegantă de sinteză a astacinei (J. B. Davis și B. C. L. Weedon, 1960). Introducerea atomilor de oxigen în poziția α față de grupările carbonilice ale cantaxantinei a fost realizată prin autooxidarea acestora în prezență de butoxid de potasiu.

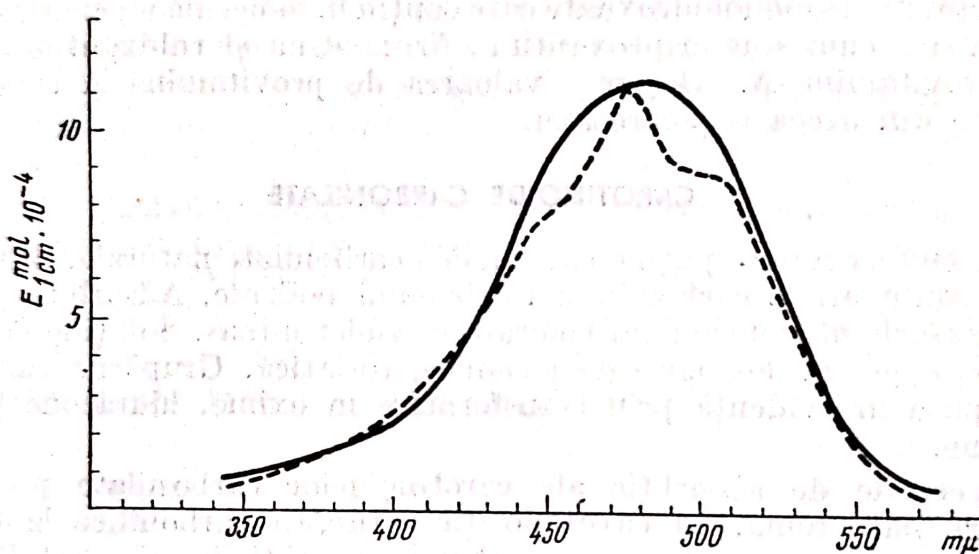
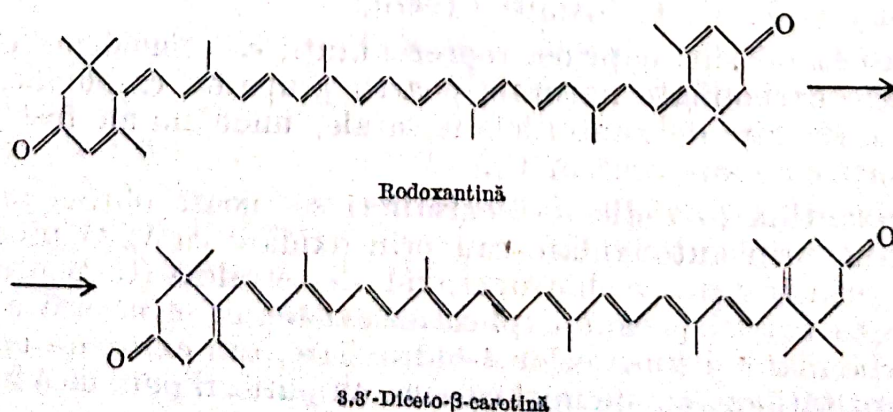


Fig. 23. — Curbele de absorbție în hexan ale cantaxantinei (—) și capsantinei (...).

Rodoxantina (3,3'-diceto-retrodehidrocarotina) face parte din puținele carotinoide naturale cu sistemul polenic „retro” (v. p. 552). Această carotinoidă se hidrogenează parțial și trece în 3,3'-diceto- β -carotină, prin tratare cu Zn și acid acetic în mediu de piridină (R. Kuhn și colab., 1932)



Rodoxantina a fost obținută și prin sinteză parțială, în urma dehidrogenării esșoltxantinei cu MnO_2 (L. Jaeger și P. Karrer, 1963).

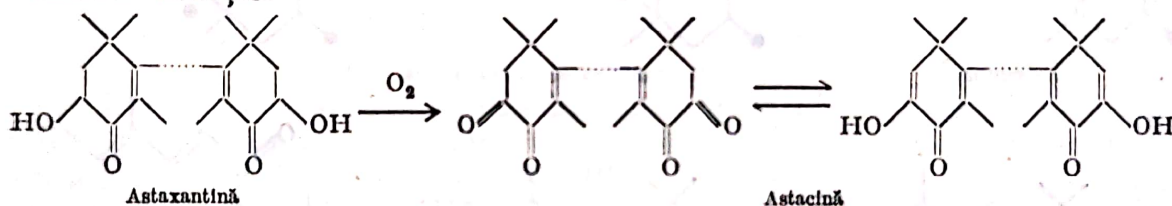
Spre deosebire de rodoxantină, celelalte carotinoide carbonilate au fost izolate din plante inferioare și microorganisme.

Echinenona s-a găsit și în regnul animal, în gonadele de *Paracentrotus lividus*, *Pandella depressa* și *vulgata* (T. W. Goodwin și M. M. Taha, 1950/51).

În penele unor păsări exotice a fost identificată rodoxantina (O. Völker, 1952, 1953).

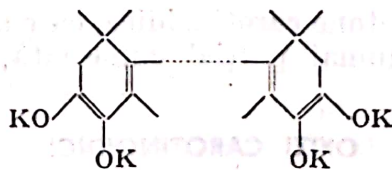
CAROTINOIDE CU GRUPĂRI HIDROXILICE ȘI CARBONILICE

Au fost izolate mai multe carotinoide naturale cu grupări hidro-
xilice și carbonilice, dar formula, în unele cazuri, este încă discutată.
Dintre aceste carotinoide, **hidroxiechinenona** și **astaxantina** sînt 3-hidroxi-
-4-ceto-derivați care au proprietatea de a se autooxida cu ușurință în mediu
alcalin și de a trece în derivați 3, 4-diceto, respectiv 3, 4, 3', 4'-tetraceto.
Caracterul acid și spectrul IR ale acestor α -dicetone dovedesc existența
lor, atît în soluție cît și sub formă cristalină, ca izomeri cetoenolici (P. Kar-
rer și colab., 1935; J. B. Davis și B.C.L. Weedon, 1960; C. Bodea și
colab., 1963). De exemplu, astaxantina se transformă în astacină,
conform reacției



Această reacție decurge atît de ușor încît dacă nu se iau măsuri pentru a
împiedica autooxidarea, nu se poate obține decît forma oxidată.

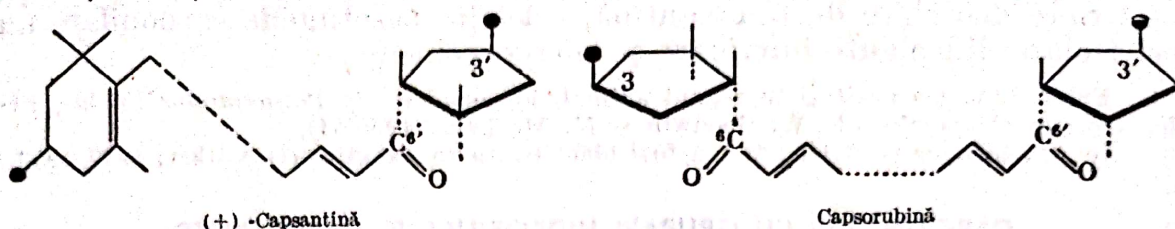
3-Hidroxi-4-ceto-carotinoidele se recunosc prin reacția de culoare
albastru închis pe care o dau cu KOH alcoolic, în lipsa aerului. Se for-
mează probabil o structură endiolică



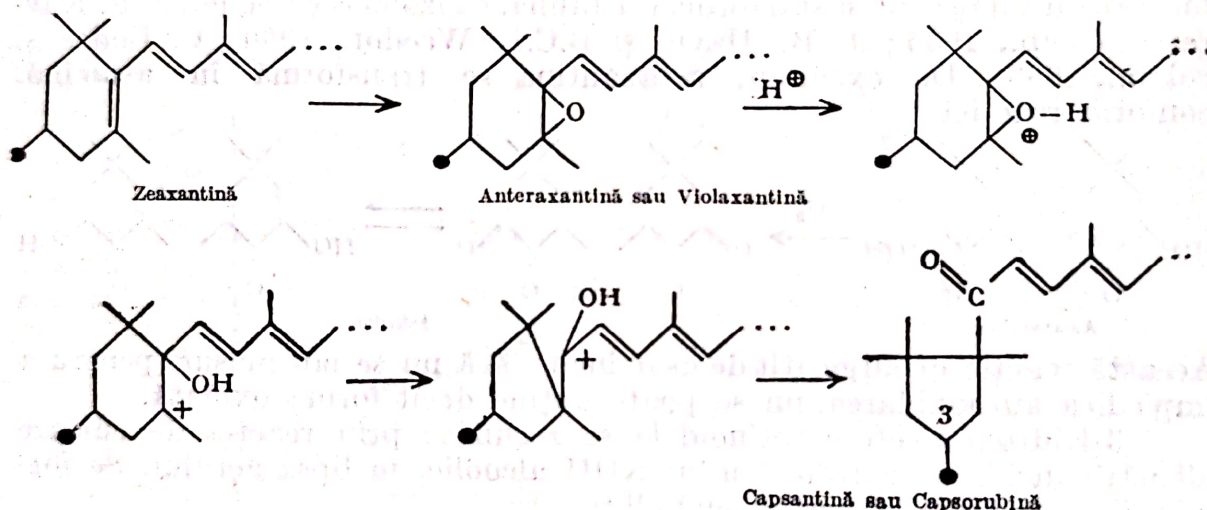
Astaxantina se găsește și în regnul animal, în crustacee, sub formă de heteroproteidă
denumită ovoverdină, precum și în penele unor păsări exotice (R. Kuhn și colab., 1939;
O. Völker, 1955).

Alte carotinoide importante din grupa hidroxi-cetonelor sînt cap-
santina și capsorubina, pigmenți din ardeiul roșu. Dovedirea structurii
acestor carotinoide a constituit obiectul mai multor cercetări care au dus
la propunerea mai multor formule diferite. Toate aceste propuneri se
bazau pe legătura biochimică dintre zeaxantină, capsantină și capsorub-
ină și se admitea o structură cu catena de tipul β -carotinei, comună
principalelor carotinoide naturale. Cercetări recente au dovedit structura
deosebită a catenei, care se termină cu un ciclu din 5C rezultat prin izome-
rizarea ciclului iononic. Formulele de mai jos reprezintă structura cap-

santinei și a capsorubinei (P. Karrer și colab., 1960/61; M. S. Barber și colab., 1960; R.D.G. Cooper și colab., 1962)



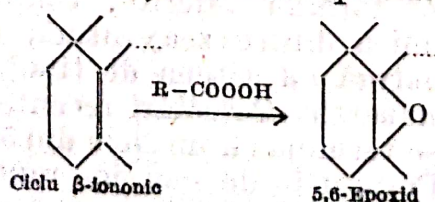
Relațiile biochimice care există între zeaxantină, capsantină și capsorubină pot fi explicate prin formarea, în prima etapă, a unei grupări 5, 6-epoxidice, urmată de o transpoziție retropinacolică, conform schemei de mai jos (R. Entschel și P. Karrer, 1960; A. Winterstein, 1960). Dacă oxidarea zeaxantinei și transpoziția au loc numai la unul din ciclurile ionice se formează capsantina, iar dacă aceste transformări au loc la ambele cicluri rezultă capsorubina



O serie de hidroxi-cetone carotinoidice, care au fost izolate din plante inferioare, au formula numai parțial cunoscută. Diferiții reprezentanți sînt înscrși în tabela 66.

OXIZI CAROTINOIDICI

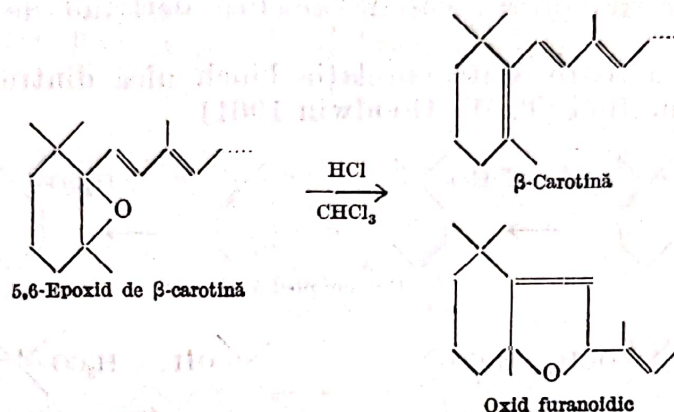
Oxizii carotinoidici sînt fie 5, 6-epoxizi, fie oxizi furanoidici (furanoid-oxizi, 5, 8-epoxizi) și rezultă prin oxidarea dublei legături din ciclul β -iononic. Unii oxizi carotinoidici au fost izolați din diferite surse vegetale, dar structura lor nu a fost cunoscută decît după prepararea lor prin oxidarea cu acid monoperoxalic a unor carotinoide naturale (P. Karrer și E. Jucker, 1945). Nu s-au obținut încă epoxizi carotinoidici cu gruparea



oxidică la dublalegătură din ciclul α -iononic, deși sînt indicații asupra formării epoxidului α -iononei (P. Karrer și H. Stürzinger, 1946).

De la α -carotină s-a obținut numai monoepoxidul, iar de la β -carotină atît monoepoxidul cît și diepoxidul.

5,6-Epoxizii de carotinoide pot să piardă oxigenul, prin tratarea soluțiilor cloroformice cu acid clorhidric, regenerînd carotinoida inițială, sau se pot izomeriza în oxizi furanoidici (5,8-epoxizi)



Reacția decurge în favoarea izomerizării și mai puțin în sensul eliminării oxigenului epoxidic. Sub acțiunea reactivului Grignard în prezență de FeCl_3 se obține eliminarea oxigenului epoxidic cu randamente de 25–60% (L. Jaeger și P. Karrer, 1963).

S-au preparat epoxizi și oxizi furanoidici de la multe carotinoide naturale și unii dintre aceștia au fost identificați ulterior și în natură. Deoarece există posibilitatea ca și ceilalți oxizi să se găsească în natură, în tabela 66 au fost trecuți atît oxizii carotinoidici naturali cît și semi-sintetici.

Maximele de absorbție ale oxizilor carotinoidici sînt deplasate hipsochrom, cu 10 m μ la 5,6-epoxizi și 27 m μ la oxizii furanoidici. De asemenea oxizii furanoidici prezintă în IR o bandă de intensitate mijlocie la 1070 cm^{-1} , care se poate atribui legăturii C—O—C și o altă bandă la 1641 cm^{-1} atribuită dublei legături izolate (C. Bodea și colab., 1960).

Oxizii carotinoidici se pot recunoaște cu ajutorul unei reacții de culoare albastră nestabilă, care se obține la agitarea soluției eterice de carotinoidă cu acid clorhidric 25%.

După cum s-a arătat 5,6-epoxizii pot să cedeze oxigenul constituind în felul acesta substanțe cu rol important în procesele biochimice de oxido-reducere. Oxigenul epoxidic poate fi transmis unui acceptor, de exemplu acidului ascorbic (C. Bodea și J. Gross, 1957). Unii autori admit participarea epoxizilor ca etape intermediare de transformare a unor carotinoide în altele (L. Chohnoky și colab., 1957; v. și p. 562).

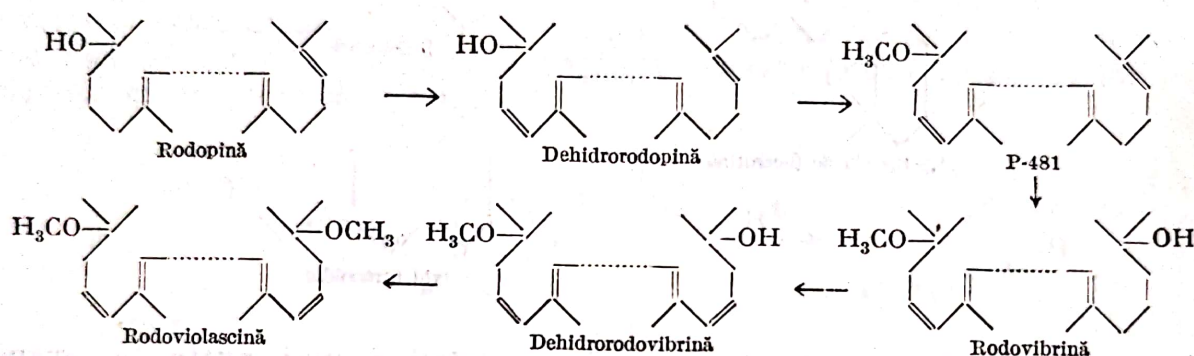
Nu au fost obținuți pînă în prezent epoxizi ai dublelor legături din catena internă.

ETERI METILICI AI XANTOFILELOR

De la xantofilele comune au fost obținuți semisintetic de către P. Karrer și colab. (1930, 1933) monometil- și dimetileterul zeaxantinei, precum și monometileterul luteinei. Acești eteri metilici nu au fost găsiți în natură.

Din unele bacterii purpurii, fotosintetizante, au fost însă izolate o serie de xantofile și eterii lor metilici care au gruparea hidroxilică la C₁. Toate aceste carotinoide au catenă aciclică derivând de la lycopină și dehidrolicopină.

Schema următoare arată corelația biochimică dintre aceste xantofile și eterii lor metilici (T. W. Goodwin 1961)



Din *Rhodospseudomonas* sp. au fost izolați încă alți eteri metilici, dintre care unii conțin o grupare carbonilică, probabil la C₂ (S. L. Jensen, 1961–1963).

ACIZI CAROTINOIDICI

Acizii carotinoidici C₄₀ au fost izolați mai ales din alge și ciuperci. În afară de **torularodina** (v. tabela 66) a cărei formulă a fost dovedită prin sinteză de către O. Isler și colab. (1959), ceilalți acizi carotinoidici C₄₀ au încă structura necunoscută. Acizii carotinoidici se pot extrage cu amoniac metanolic din amestecul natural de carotinoide.

CAROTINOIDE CU MAI PUȚIN DE 40 DE ATOMI DE CARBON

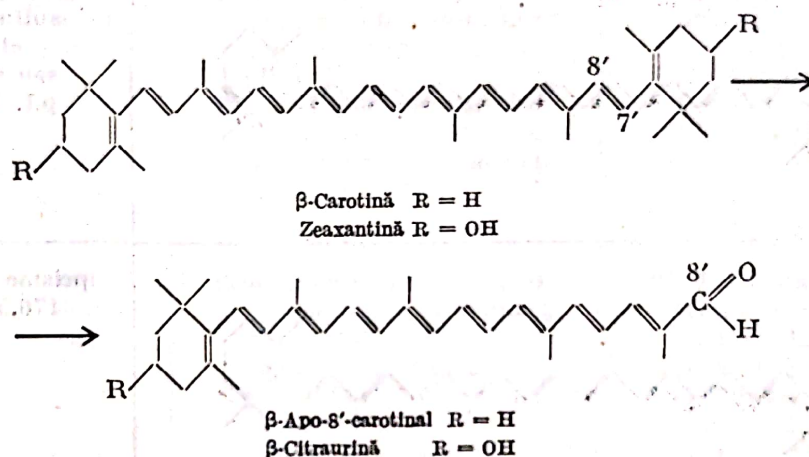
Carotinoidele cu mai puțin de 40 de atomi de carbon în molecule conțin întotdeauna oxigen, sub formă de grupare aldehidică sau carboxilică și se pare că rezultă prin degradarea oxidativă a carotinoidelor cu 40 de atomi de carbon. De fapt unele carotinoide naturale cu mai puțin de 40 de atomi de carbon, cum sînt carotinalii, citraurinele și retinenul, au fost obținute prin degradarea oxidativă a unor carotinoide naturale cu 40 de atomi de carbon (v. p. 556).

Carotinoidele din această grupă se împart în aldehide carotinoidice și acizi carotinoidici.

ALDEHIDE CAROTINOIDICE

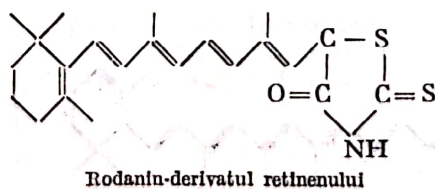
Au fost izolate din diferite surse vegetale, mai ales din fructe citrice și spanac sau iarbă. Ele au un număr foarte variat de atomi de carbon, cuprins între C_{37} și C_{20} .

Primele carotinoide din această serie găsite în natură au fost β -apo-8'-carotinalul și β -citaurina. Aceste aldehyde C_{30} au fost obținute și pe cale semisintetică prin oxidarea cu $KMnO_4$ a β -carotinei, respectiv a zeaxantinei (P. Karrer și colab., 1937, 1938)



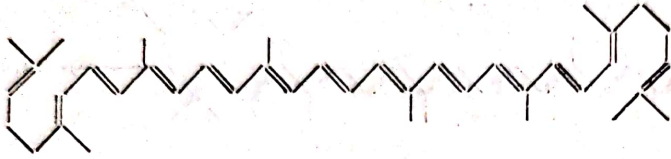
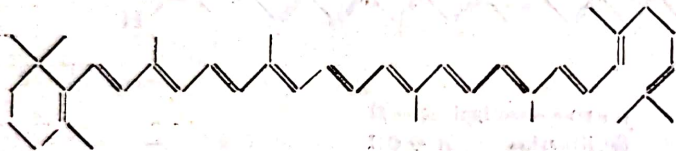
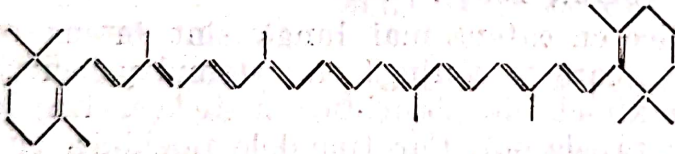
În această reacție se formează, pe lângă aldehydele C_{30} , și alte aldehyde cu catena mai scurtă. Numeroase aldehyde au fost obținute prin sinteză totală (O. Isler și colab., 1959).

Carotinoidele aldehydice cu catena mai lungă sînt intens colorate datorită grupării carbonilice care se conjugă cu sistemul polienic. Astfel β -apo-8'-carotinalul are maximele de absorbție situate la aceleași lungimi de undă ca și β -carotina (v. tabela 66). Carotinoidele aldehydice cu catena mai scurtă nu au maxime de absorbție în vizibil. Prin tratarea lor cu rodanină se obțin rodaninderivați, substanțe puternic colorate care pot



fi separate ușor cromatografic. Astfel s-au putut pune în evidență în extracte vegetale azafrin-aldehida și retinenul. Maximul de absorbție în CS_2 a retinenului este situat la 380 $m\mu$, iar al rodaninderivatului la 507 $m\mu$ (A. Winterstein și B. Hegedüs, 1960).

Safranul (v. vol. II) poate fi considerat ca aldehydă carotinoidică naturală cu catena cea mai scurtă.

Denumirea și formula	Proprietăți fizice
I, Cu 40 de atomi de carbon A. Hidrocarburi Licopină (solanorubină, dicaroten) 	ace roșii, lungi, din sulfură de carbon + etanol sau eter de petrol p.t. 175°C
γ-Carotină 	prisme violete p.t. 176,5–178°C
β-Carotină 	prisme violete p.t. 181–184°C
α-Carotină 	prisme de culoarea cuprului din eter de petrol p.t. 187 –188°C [α]_D¹⁸ + 385° (benzen) [α]_{Cd} + 315°
δ-Carotină 	

superioare și inferioare

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
548 507,5 477	506 475,5 447	fructe: <i>Solanum lycopersicum</i> , <i>S. dulcamara</i> ; <i>Rosa canina</i> ; pepene roșu; piersici flori: <i>Tagetes grandiflora</i> ; <i>Mimulus longiflorus</i> ; <i>Gazania rigens</i> . În unele semințe și bacterii	A. Millardet (1876); C. A. Schunck (1903); R. Willstätter și H. H. Escher (1910); R. Kuhn și Ch. Grundmann (1932); T. W. Goodwin (1956)
533,3 496 463	494 462 431	<i>Gynocaryum obovatum</i> ; <i>G. pyriforme</i> ; morcovi (0,1% din total carotinoide), pepene roșu, <i>Gazania rigens</i> (flori); <i>Allomyces javanicum</i> (ciuperci); <i>Chlorobium</i> (bacterii)	W. Lubimenko (1914); R. Kuhn și H. Brockmann (1933); L. Zechmeister și A. Polgár (1941); G. Turian și F. T. Haxo (1954); T. W. Goodwin și D. J. Land (1956)
521 485 450	482 451	morcovi, ardei, lucernă, urzici, ace de pin, spanac, în general în frunze verzi și alge verzi; <i>Sarcina aurantiaca</i> și alte bacterii	Wackenroder (1831); A. Arnaud (1880–90); R. Willstätter și W. Mieg, (1907); P. Karrer și colab. (1930); R. Kuhn și E. Lederer (1931); O. Warburg și E. Negelein (1923); V. Reader (1925); M. A. Ingraham (1934)
509 477 445	475 445	însoțește β -carotina în urme pînă la 25 %, iar în uleiul de palmier pînă la 40 %	R. Kuhn și E. Lederer (1931); R. Kuhn și H. Brockmann (1931); P. Karrer și colab. (1933)
526 490 457	490 458 428	<i>Rubus chamaemorus</i> ; <i>Calendula</i> (flori) tomate	H. Willstaedt (1933); J. Baraud (1958); T. E. Kargl și F. W. Quackenbush (1960)

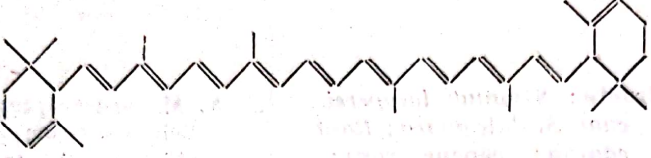
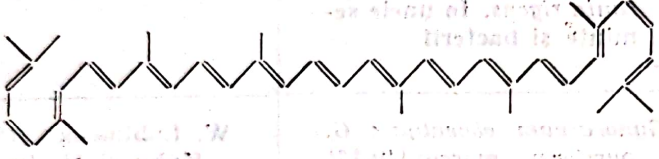
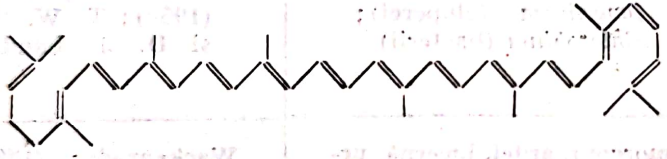
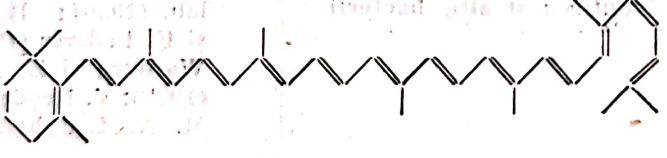
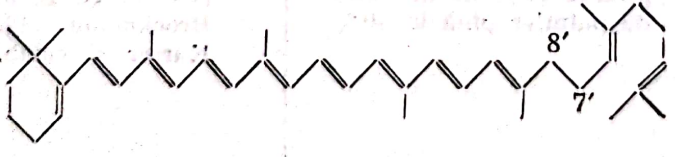
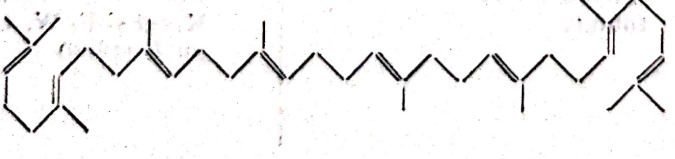
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
(+) și (–) ϵ_1-Carotină 	p.t. 196°C (+)[α]_D²⁷ + 806° (–)[α]_D²⁷ – 786° (benzen)
Bisdehidrolicopină 	pulbere cristalină violetă închisă plină la negru din piridină, se decolo- rează peste 200°C fără topire
3',4'-Dehidrolicopină 	ace violetă închisă p.t. 196°C
Torulină (3',4'-dehidro-γ-carotină) 	foițe roșii p.t. 185°C
β-Zeacarotină (7',8'-dihidro-γ-carotină) 	foițe galbene-porto- calii din acetonă p.t. 96–97°C
Licopersen 	ulei viscos, incolor p. f. 0.02 225–228°C

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
501 470	475 445	obținută sintetic și găsită în <i>Navicula torquatum</i>	P. Karrer și colab. (1950, 1958); H. H. Strain și W. M. Manning (1943)
601 558 519	542 504 476	obținută prin sinteză parțială și găsită apoi în portocale spaniole roșii Valencia	P. Karrer și J. Rutschmann (1945); A. Winterstein și colab. (1960)
574 536 501	535 500 468	unele microorganisme	A. Winterstein (1959, 1960)
563 525 491	518 484 460	<i>Torula rubra</i>	E. Lederer (1933); O. Isler și colab. (1959, 1961)
	454 428 406	porumb galben	E. N. Petzold și colab. (1956); O. Isler și colab. (1961)
		obținut sintetic, se găsește probabil în <i>Neurospora crassa</i>	P. Karrer și H. Kramer (1944); E. C. Grob și A. Boschetti (1962)

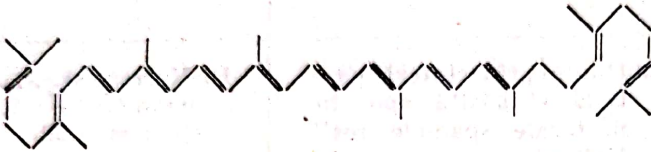
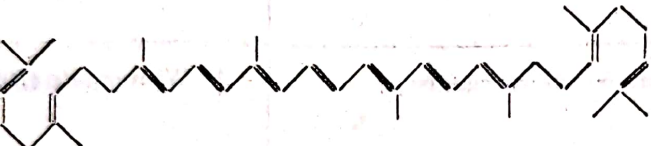
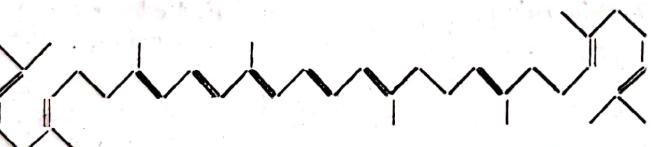
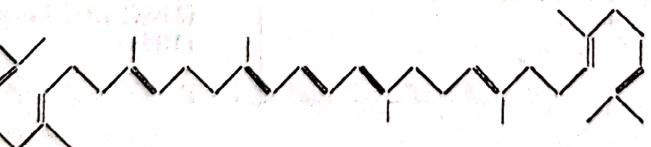
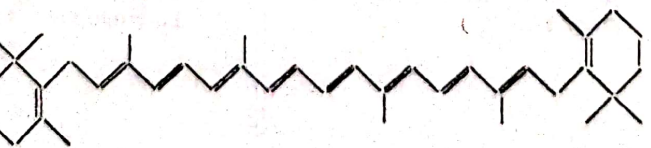
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Leprotină	p.t. 199—200°C
Neurosporen ($C_{40}H_{58}$) 	ace galbene-porto- calii din $CHCl_3 + C_2H_5OH$ p.t. 124°C
ξ-Carotină ($C_{40}H_{60}$) 	cristale galben-aurii p.t. 38—42°C
Fitofluen ($C_{40}H_{62}$) 	ulei incolor, fluores- cent (UV)
Fitoen ($C_{40}H_{64}$) 	ulei incolor, fluo- rescent (UV)
7,7'-Dihidro-β-carotină 	p.t. 183—184°C

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
517 478 447		bacteria leprei	C. Grundmann și Y. Takada (1937, 1939)
	470 440 416	<i>Rhodotorula rubra</i> ; <i>Neurospora crassa</i>	J. Bonner și colab. (1946); F. Haxo (1949); J. W. Porter și R. E. Lincoln (1950); T. W. Goodwin (1961)
	425 400 378	<i>Daucus carota</i> ; <i>Navicula torquatum</i> (diatomee); <i>Lonicera japonica</i> (fructe); <i>Calendula officinalis</i> ; <i>Dacromyces stillatus</i> (ciupercă); <i>Phycomyces blakesleeana</i> ; <i>Mycobacterium phlei</i> ; <i>Brassica rutabaga</i>	H. H. Strain (1939, 1943); T. W. Goodwin (1952); J. Baraud (1958); T. W. Goodwin (1952, 1953, 1956); A. E. Joyce (1954)
	367 348 332	<i>Daucus carota</i> ; <i>Cuscuta californica</i> ; <i>Diospiros kaki</i> ; <i>Arbutus unedo</i> ; în țesuturi conținând clorofilă; <i>Neurospora crassa micellii</i>	L. Zechmeister și A. Sandoval (1945—1948); L. Zechmeister și G. Karmakar (1953); L. Zechmeister și F. Haxo (1946); L. Zechmeister și B. K. Koe (1954)
	298 286 276	tomate și alte plante; <i>Daucus carota</i> (ulei de semințe)	J. W. Porter și colab. (1946, 1950); W. J. Rabbourn și F. W. Quackenbush (1953, 1956); L. Zechmeister și B. K. Koe (1954); J. B. Davis și colab. (1961)
	429 405 382	<i>Cyclamen persicum</i>	P. Karrer și E. Leumann (1951); O. Isler și colab. (1956)

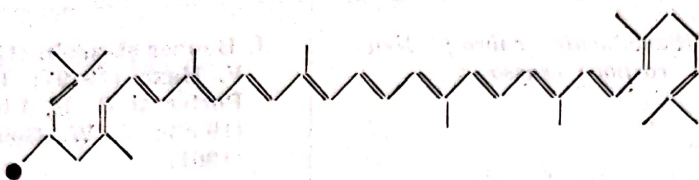
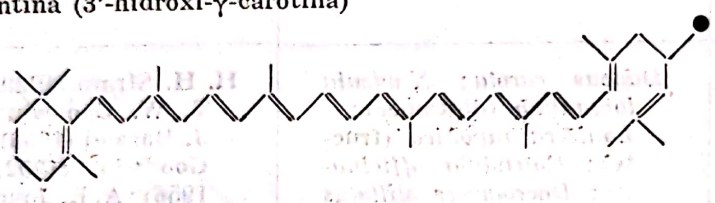
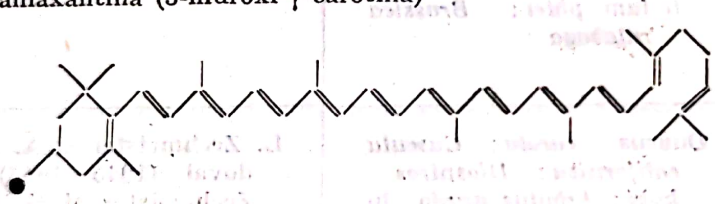
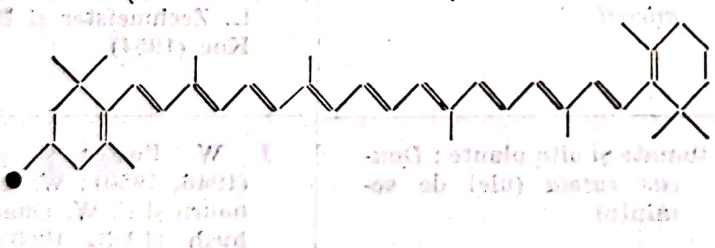
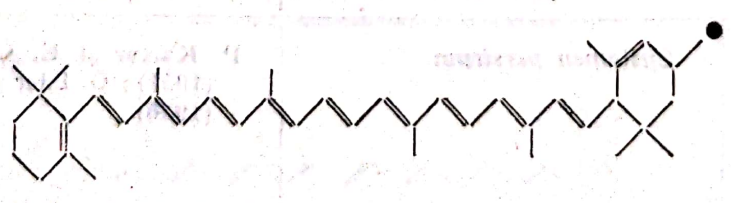
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
B. Xantofile 1. Monohidroxilate Licoxantină (3-hidroxilicopină) 	ace roșii-violete din sulfură de carbon și etanol p.t. 168°C
Rubixantină (3'-hidroxi-γ-carotină) 	ace fine, roșii, cu luciu de cupru p.t. 160°C
Gazaniaxantină (3-hidroxi-γ-carotină) 	foițe roșii din benzen p.t. 136–137°C $[\alpha]_{\text{Cd}}^{25} + 65^\circ$ (cloroform)
Criptoxantină (caricaxantină, 3-hidroxi-β-carotină) 	prisme lucioase, roșii-violet p.t. 169°C
Palmitatul	p.t. 114°C
Fizoxantină (α-criptoxantină, 3'-hidroxi-α-carotină)  Zeinaxantină probabil identică cu fizoxantină	cristale roșii de culoarea cuprului p.t. 175–176°C $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 288^\circ$

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
546 506 472	504 473 444	tomate; <i>Solanum dulcamara</i> ; <i>Tamus communis</i> ; <i>Polystigma rubrum</i> (ciuperci); <i>Elaeagnus longipes</i> ; <i>Shepherdia canadensis</i>	L. Zechmeister și L. Cholonoky (1936); E. Lederer (1938); A. Geiger și B. Müller (1947); A. Stabursvik (1954)
533 494 461	494 462 432	<i>Rosa canina</i> , <i>R. rubiginosa</i> , <i>R. damascena</i> ; <i>Cuscuta rubincluda</i> , <i>C. salina</i> ; <i>Rubus chamaemorus</i> ; <i>Gazania rigens</i> ; <i>Tageles patula</i>	R. Kuhn și Ch. Grundmann (1934); G. Mackinney (1935); H. Willstaedt (1937); K. Schön (1938); P. Karrer și colab. (1947)
531 494,5 461	494 462 431	<i>Gazania rigens</i> (flori); <i>Staphylococcus aureus</i> ; <i>Chlorobium limicola</i> , <i>Ch. thiosulfatophilum</i>	K. Schön (1938); L. Zechmeister și W. A. Schroeder (1943); B. Sobin și G. L. Stahly (1943); T. W. Goodwin și D. G. Land (1956)
519 483 452	484 451 423	<i>Carica papaya</i> (fructe); <i>Citrus poonensis</i> ; <i>Physalis</i> (calicii roșii și fructe, ca ester); porumb, ardel roșu, mandarine, portocale, <i>Gazania rigens</i> ; floarea-soarelui; <i>Sorbus aucuparia</i> ; <i>Lonicera japonica</i> , <i>Dacromyces stil-latus</i> și alte surse vegetale	R. Yamamoto și S. Tin (1933); R. Kuhn și Ch. Grundmann (1933, 1934); L. Zechmeister și dif. colab. (1934, 1935, 1936, 1943); B. G. Savinov și F. L. Grinberg (1950); E. Nicoară (1956); T. W. Goodwin (1952, 1953)
509 477	474 445	<i>Physalis</i> (calicii roșii ca ester); <i>Capsicum annuum</i> var. <i>lycopersiciforme flavum</i> ; porumb galben	C. Bodea și E. Nicoară (1956–1960); L. Cholonoky și colab. (1958); E. N. Petzold și F. W. Quackenbush (1960)

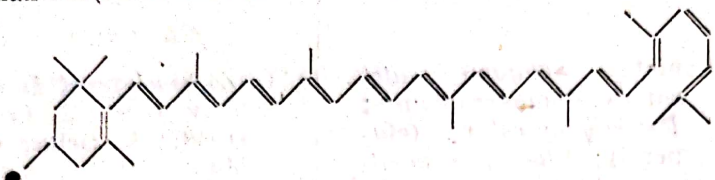
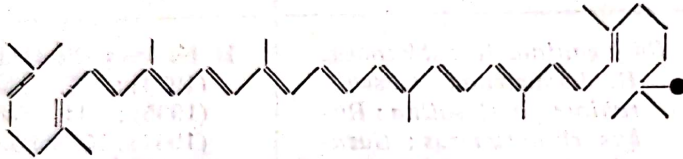
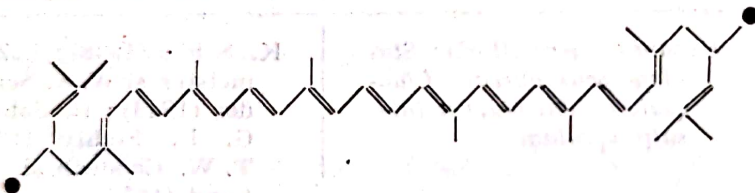
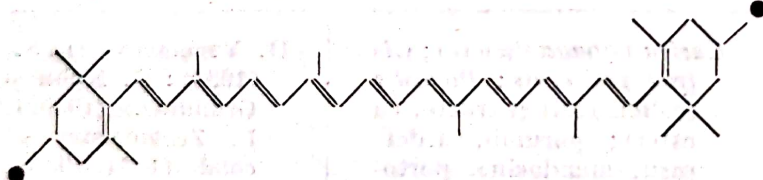
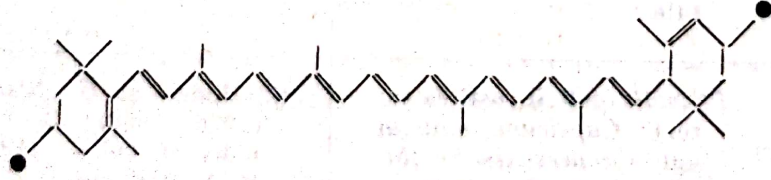
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Celaxantină (3-hidroxi-3',4'-dehidro- γ -carotină) 	p.t. 209–210°C
Rodopină (OH-licopină, 1'-hidroxi-1', 2'-dihidroliscopină) 	p.t. 173°C
2. Dihidroxilate Licofilă (3,3'-dihidroxicopină) 	ace violetă din ben- zen + benzină p.t. 179°C
Zeaxantină (3,3'-dihidroxi- β -carotină) 	foite portocalii din metanol p.t. 216°C [α] _C – 42° (cloroform) p.t. 96–99°C [α] _C – 45° (cloroform)
Fizalien (dipalmitatul zeaxantinei) Luteină (xantofila din frunze, 3,3'-dihidroxi- α -carotină) 	prisme roșii din me- tanol p.t. 193°C [α] _{Cd} ²⁰ + 160° (cloroform) ace roșii din etanol p.t. 89–92°C
Cloroxantină Mono- sau dihidroxineurosporen	

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
562 521 487	520 486,5 456	<i>Celastrus scandens</i> , <i>C. flagellaris</i> (fructe)	A. L. Le Rosen și L. Zechmeister (1942); A. Seybold (1954)
547 508 478		<i>Rhodovibrio</i> ; <i>Thiocystis</i> ; <i>Athiorhodaceae</i> ; <i>Thiorhodaceae</i>	P. Karrer și U. Solmssen (1936, 1938); T. W. Goodwin și colab. (1956); S. L. Jensen (1959)
546 506 472	(etanol) 505 474 444	<i>Solanum dulcamara</i> , <i>S. lycopersicum</i>	L. Zechmeister și L. Cholonoky (1936)
519 483 452	(etanol) 483 451,5 423,5	<i>Physalis</i> (calicii roșii și fructe, ca dipalmitat); porumb; <i>Lycium carolinianum</i> ; <i>Solanum pseudocapsicum</i> ; <i>Evonymus europaeus</i> ; foarte răspândită în frunze, fructe și flori însoțind luteina	H. Kylin (1927); R. Kuhn și dif. colab. (1929, 1930); P. Karrer și H. Wehrli (1930); L. Zechmeister și colab. (1930, 1931); A. Winterstein și U. Ehrenberg (1932)
508 475 445	(etanol) 476 446,5 420	frunze, izolată din frunze de castan și de urzici, <i>Tagetes</i> diferite specii (flori); răspândită în toate țesuturile verzi, în flori, petale și polen, fructe, alge și bacterii	J. Berzelius (1837); J. Borodin (1883); C. A. Schunck (1903); R. Willstätter și dif. colab. (1907–1912); R. Kuhn și A. Winterstein (1930, 1931)
		<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>	T. O. M. Nakayama (1953); S. L. Jensen (1959)

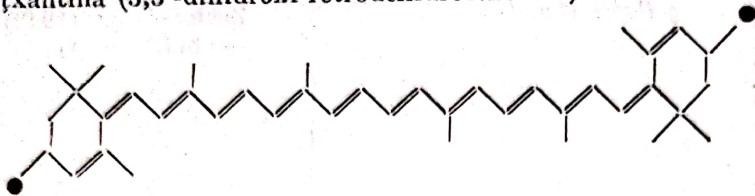
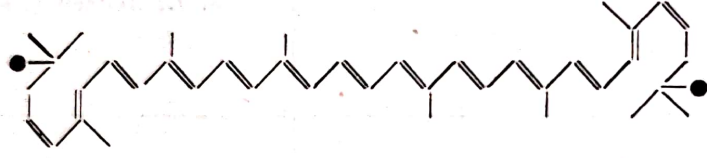
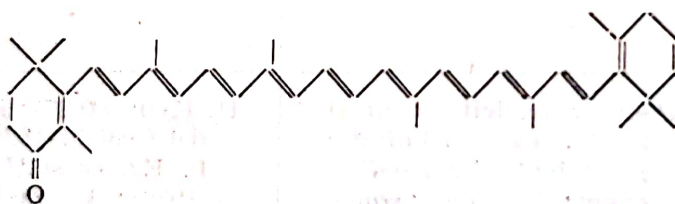
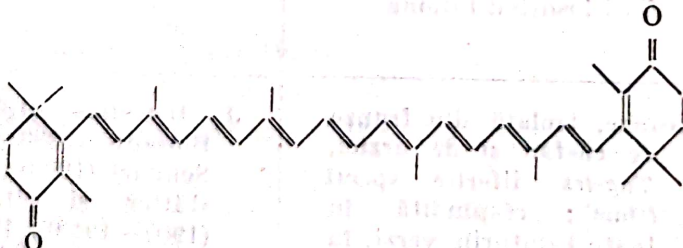
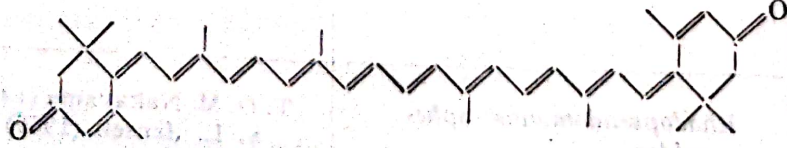
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Eșșolțxantină (3,3'-dihidroxi-retrodehidrocarotină)  Dipalmitatul	prisme lungi, violete p.t. 190°C $[\alpha]_{625}^{20} + 290^{\circ} \pm 50^{\circ}$ (cloroform) p.t. 111–113°C
Bacterioruberină  (structură probabilă)	ace violetă p.t. 182°C
C. Carotinoide carbonilate Echinenonă (mixoxantină, afanină, 4-ceto-β-carotină) 	p.t. 192–193°C afanina 180°C mixoxantină 168–169°C
Cantaxantină (4,4'-diceto-β-carotină) 	prisme violet închis p.t. 213°C
Rodoxantină (tuiarodină, 3,3'-diceto-retrodehidrocarotină) 	foițe albastre-negre p.t. 219°C

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
536 502 475	502 472 444	<i>Eschscholtzia californica</i>	H. H. Strain (1938); P. Karrer și E. Leumann (1951)
572 533,5 500	528 494 461	<i>Bacterium halobium</i>	H. F. M. Petter (1932); E. Lederer (1938); P. Karrer și U. Solmssen (1935); R. M. Baxter (1960); S. L. Jensen (1960)
488	458	<i>Rivularia mitida</i> ; <i>Oscillatoria rubescens</i> ; <i>Aphanizomenon flosaque</i> ; <i>Haemalococcus pluvialis</i> ; <i>Oscillatoria amoena</i> ; <i>Anabaena cycadeae</i>	I. M. Heilbron și colab. (1935, 1936); J. Tischer (1938, 1944); T. W. Goodwin și M. M. Taha (1950, 1951); J. Ganguly și colab. (1956); J. Tischer (1958); R. Donin (1954)
	505— 460	<i>Cantharellus cinnabarinus</i> ; <i>Corynebacterium michiganense</i>	T. Haxo (1951); I. Saperstein și M. P. Starr (1954)
564 525 491	521 487 456	<i>Polamogelon nalans</i> (frunze); <i>Thuja</i> (frunze de iarnă); <i>Cryptomenia japonica</i> ; <i>Cupressus naitnoki</i> ; <i>Juniperus virginiana</i> ; <i>Taxus baccata</i> ; <i>Reseda lutea</i> ; <i>Equisetum</i>	N. A. Monteverde (1893); M. Tvet (1911); N. A. Monteverde și W. Lubimenko (1914); R. Kuhn și H. Brockmann (1933); P. Karrer și U. Solmssen (1935); H. Kylin (1927)

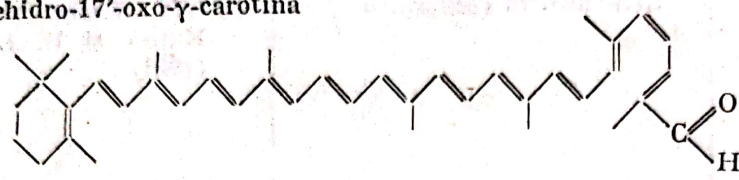
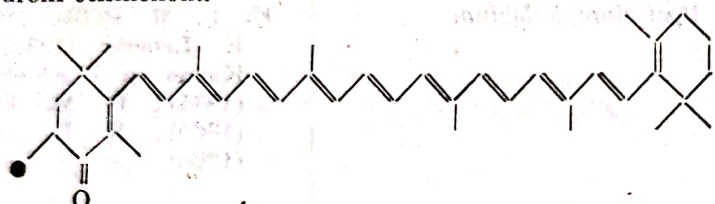
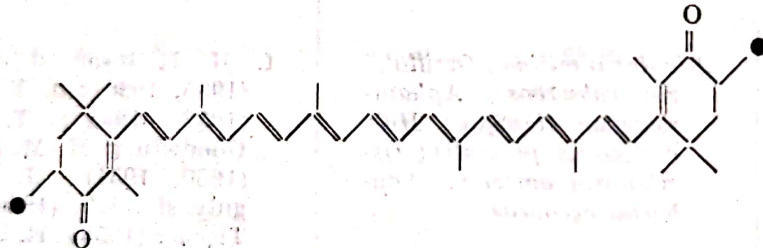
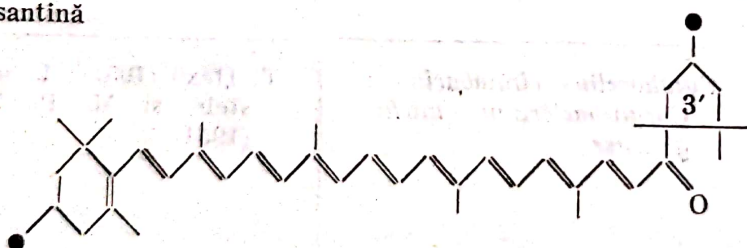
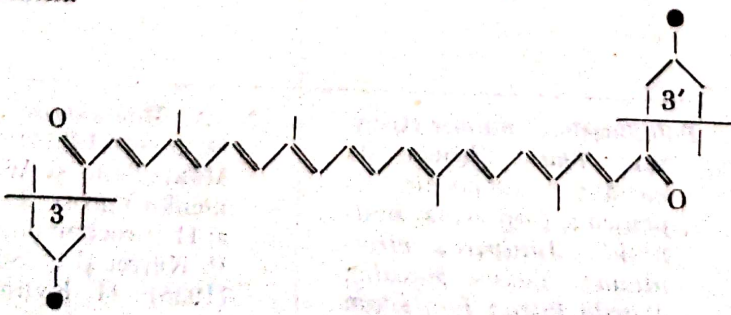
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
3',4'-Dehidro-17'-oxo-γ-carotină 	
D. Hidroxi-cetone 3-Hidroxi-echinenonă 	
Astaxantină (euglenorodonă, 3,3'-dihidroxi-4,4'-diceto-β-carotină) 	tăblițe roșii din piridină și apă p.t. 215—216°C
Capsantină 	ace roșii din benzen p.t. 175—176°C [α]_{Ca}²⁰ — 64 pînă la —70° (cloroform)
Capsorubină 	ace roșii violete din benzen și benzină p.t. 201°C

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
594 555 524 491	548 514 480	unele microorganisme	A. Winterstein și colab. (1960)
		<i>Euglena gracilis</i>	N. I. Krinsky și T. H. Goldsmith (1960)
495		izolată întâi din crustacee; <i>Haematococcus pluvialis</i> ; <i>Euglena heliorubescens</i> ; <i>Mycobacterium lacticola</i> ; <i>Adonis aestivalis</i> (flori), <i>A. annua</i> (semințe)	R. Kuhn și dif. colab. (1933, 1938, 1939); P. Karrer (1934); J. Tischer (1936, 1937); H. F. Haas și L. D. Bushnell (1944); A. Seybold (1954); A. Seybold și T. W. Goodwin (1959)
542 503	502 471	<i>Capsicum annuum</i> ; <i>Lilium tigrinum</i> ; <i>Eucephalartos longifolius</i> ; <i>Tocoma radicans</i> (flori); <i>Lilium amabile</i> (flori); <i>Asparagus officinalis</i> (fructe)	Von Braconnot (1817); L. Zechmeister și L. Cholonoky (1927, 1928); P. Karrer și dif. colab. (1935, 1951); R. Grangaud și J. Garcia (1953); A. Seybold (1954); M. S. Barber și colab. (1960)
541,5 503 468	502 470 441	<i>Capsicum annuum</i> ; <i>Eucephalartos villosus</i> (coaja fructelor), <i>E. allensteinii</i> ; polenul de <i>Lilium willmottiae</i> și alte specii de <i>Lilium</i>	L. Zechmeister și L. Cholonoky (1934); P. Karrer și S. Ramasvamy (1951); A. Seybold (1954); M. S. Barber și colab. (1960); R. Entschel și P. Karrer (1960); B. G. Savinov și S. J. Kudrițkaia (1959)

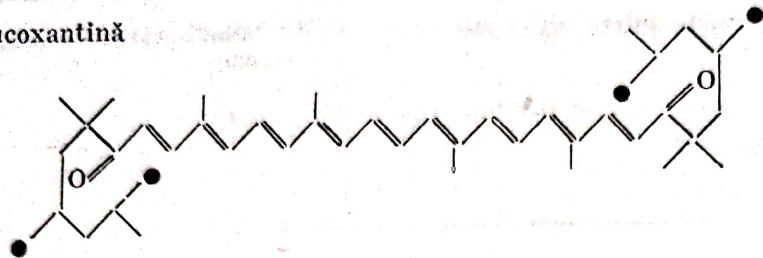
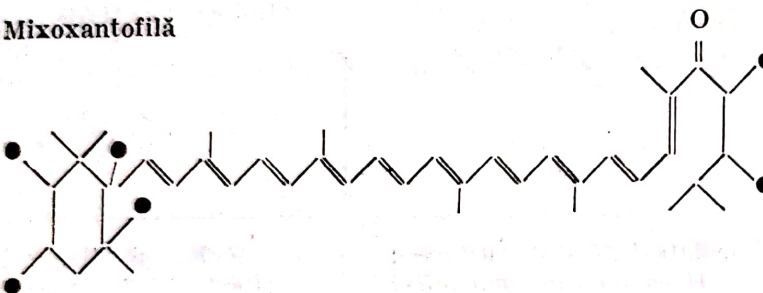
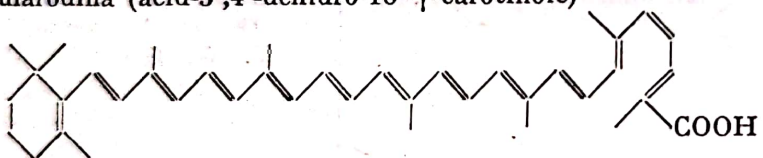
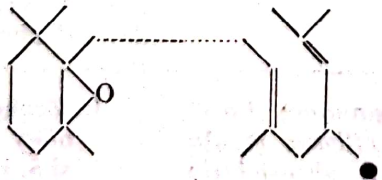
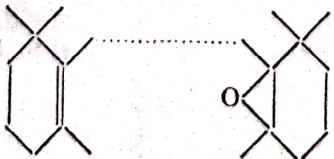
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Fucoxantină  (formulă probabilă)	prisme lungi, brun-roșii, din metanol p.t. 166–168°C $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 73,5^\circ$ (cloroform)
Mixoxantofilă 	p.t. 182°C $[\alpha] - 255^\circ$
E. Acizi Torularodină (acid-3',4'-dehidro-18'-γ-carotinoic) 	pulbere cristalină, violetă închis p.t. 207–208°C
F. Epoxizi și oxizi furanoidici Licopin-monoepoxid Licoxantin-monoepoxid	
Rubixantin-epoxid 	p.t. 171°C
β-Carotin-monoepoxid 	foițe portocalii p.t. 160°C

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
510 477 445		<i>Cyanophyce</i> (alge albastre); <i>Fucoide</i> (alge brune), <i>Fucus vesiculosus</i> și <i>Laminaria saccharina</i> ; <i>Cladophora sauteri</i> (algă verde); <i>Nitella opaca</i> (algă roșie); <i>Polysiphonia nigrescens</i> (algă roșie)	C. Nägeli (1849); F. Cohn (1865); M. Tvet (1906); R. Willstätter și H. J. Harold (1914); I. M. Heilbron și colab. (1935); P. W. Carter și colab. (1940, 1948)
544 508 479	503 471 445 (etanol)	<i>Oscillatoria rubescens</i> ; <i>Cyanophyce</i>	J. M. Heilbron și B. Lythgae (1936); P. Karrer și J. Rutschmann (1944); J. Tischer (1958)
582 541 502	535 507	<i>Torula rubra</i> , <i>Rhodotorula rubra</i> , <i>Rh. glutinis</i> , <i>Rh. mucilaginos</i>	E. Lederer (1933); P. Karrer și J. Rutschmann (1943, 1945, 1946); L. N. Prista (1954); O. Isler și colab. (1959)
		tomate	A. Winterstein și colab. (1960)
526 491 461			P. Karrer și J. Rutschmann (1945)
511 479	478 447 (eter de petrol)	<i>Sorbus aucuparia</i> (fructe); <i>Capsicum annum</i> (fructe verzi și frunze)	B. G. Savinov și L. D. Protsenko (1956); L. Cholnoky și colab. (1956)

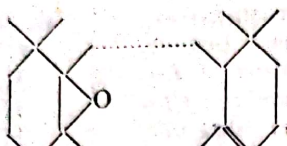
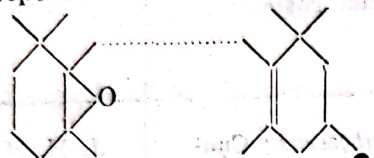
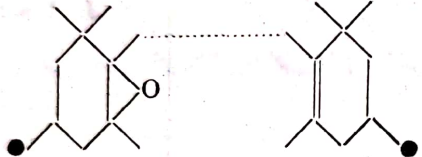
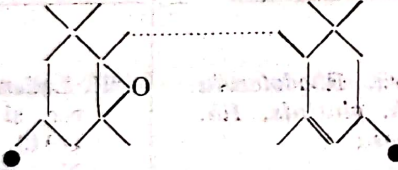
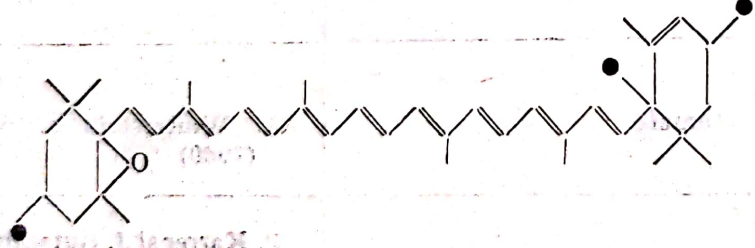
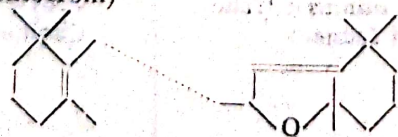
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
α-Carotin-monoepoxid 	foițe subțiri, roșu-gălbui p.t. 175°C
Criptoxantin-monoepoxid 	p.t. 154°C
Anteraxantină 	foițe din etanol p.t. 205–207°C
Eloxantină 	p.t. 192°C [α] _{Cd} ¹⁸ + 225° (benzen)
Troxantină 	p.t. 155–156°C [α] ₆₂₄ ²⁰ + 72° (benzen)
Rubicrom 	foițe subțiri, violete p.t. 154°C
Citroxantină (mutatocrom) 	plăci galben-portocalii p.t. 167°C (corectat)

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
503 471	471 442 (eter de petrol)	<i>Tragopogon pratensis</i> ; <i>Ranunculus acer</i> (flori); <i>Acacia dealbata</i> (polen)	P. Karrer și colab. (1945); G. Tappi (1951)
512 479	(clorof.) 488 456		P. Karrer și J. Rutschmann (1944/45); P. Karrer și colab. (1947)
510 478 445	(clorof.) 490,5 460	<i>Lilium tigrinum</i> (stamine și polen); <i>Capsicum annum</i> (fructe, frunze)	P. Karrer și A. Oswald (1935); P. Karrer și colab. (1950); L. Cholonoky și colab. (1956)
501,5 472 444		<i>Elodea canadensis</i> ; <i>Tragopogon pratensis</i> ; <i>Ranunculus acer</i> ; crizanteme; <i>Trollius europaeus</i> , <i>Callha palustris</i> ; <i>Colchicum autumnale</i> (polen)	D. Hey (1937); P. Karrer și J. Rutschmann (1945); P. Karrer și colab. (1945, 1946, 1947); P. Karrer și colab. (1950)
501 473	478 455 427	<i>Trollius europaeus</i>	P. Karrer și E. Jucker (1946); P. Karrer și E. Krause-Voith (1947); M. Lippert și colab. (1955); P. Karrer și M. Lippert (1956); C. H. Eugster și P. Karrer (1957)
506 476	475 447	<i>Tagetes grandiflora</i> , <i>T. nana</i> , <i>T. patula</i>	R. Kuhn și colab. (1931); P. Karrer și colab. (1947)
489 459	456 427	coji de portocale, <i>Citrus aurantium</i> ; <i>Calendula officinalis</i> (petale); <i>Capsicum annum</i>	P. Karrer și E. Jucker (1944, 1947); T. W. Goodwin (1954); L. Cholonoky și colab. (1956)

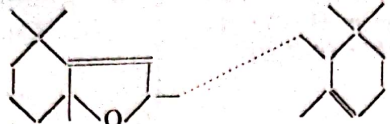
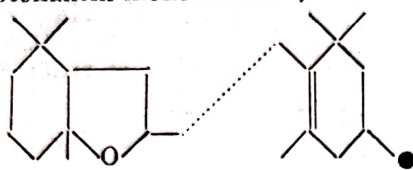
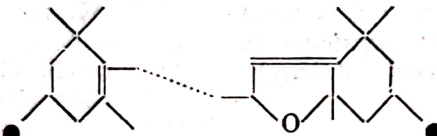
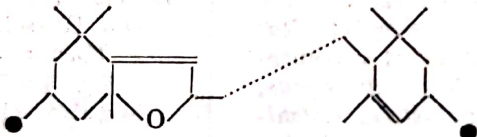
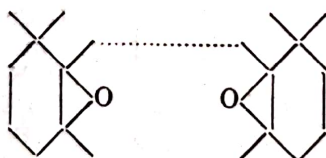
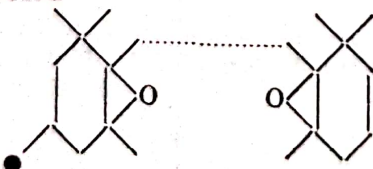
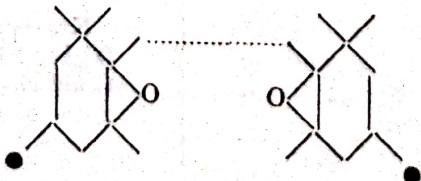
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Flavocrom 	foițe subțiri, galbene p.t. 189°C
Criptoflavin (criptoxantin-monofuranoid) 	
Mutatoxantină 	p.t. 177°C
Flavoxantină (Crizantemaxantină) 	foițe galbene-aurii p.t. 184°C $[\alpha] + 190^\circ$ (benzen)
β-Carotin-diepoxid 	p.t. 184°C
Criptoxantin diepoxid 	p.t. 194°C
Violaxantină 	prisme galben-brune p.t. 200°C $[\alpha]_{\text{Cd}}^{25} + 35^\circ$ (cloroform)

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
482 451	450 422	<i>Ranunculus acer</i> ; <i>Tragopogon pratensis</i> ; <i>Calendula officinalis</i> (flori)	P. Karrer și colab. (1945); T. W. Goodwin (1954)
490 459			P. Karrer și J. Rutschmann (1944); P. Karrer și colab. (1947); C. Bodea și V. Tămaș (1962)
488 459 431	456 426		P. Karrer și J. Rutschmann (1944)
479 449 420	450 421	<i>Ranunculus acer</i> ; <i>Taraxacum officinale</i> ; <i>Viola tricolor</i> ; <i>Senecio vernalis</i> ; <i>Ulex europeus</i> , <i>U. galii</i> ; <i>Sarothamnus scoparius</i> ; <i>Calendula</i> ; <i>Forsythia intermedia</i> ; <i>Acacia dealbata</i> (polen); <i>Asphodelus albus</i> (polen)	R. Kuhn și H. Brockmann (1932); P. Karrer și J. Rutschmann (1942); P. Karrer și E. Jucker (1943—1945); R. Schön (1936); T. W. Goodwin (1954); B. G. Savinov și L.D. Protsenko (1956); R. Kuhn și I. Löw (1949); G. Tappi (1951/52)
502 470	470,5 443 (eter de petrol)		P. Karrer și J. Rutschmann (1944)
503 473			P. Karrer și J. Rutschmann (1944)
501 470 440	(benzen) 471,5 442,5 417,5	<i>Viola tricolor</i> ; <i>Tragopogon pratense</i> ; <i>Cytisus Laburum</i> ; <i>Sinapis arvensis</i> ; <i>Carica papaya</i> ; <i>Cucurbita maxima</i> ; <i>Cladophora glomerata</i> și altele	R. Kuhn și A. Winterstein (1931); P. Karrer și G. Tappi (1950); J. Tischer (1958)

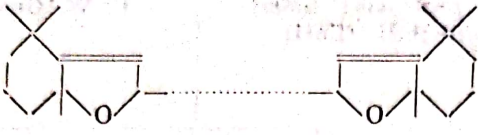
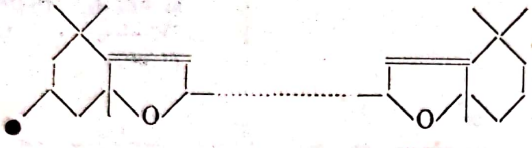
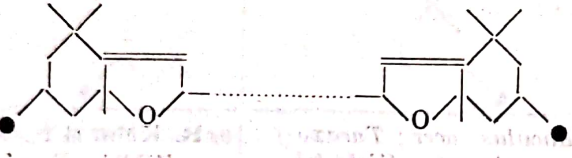
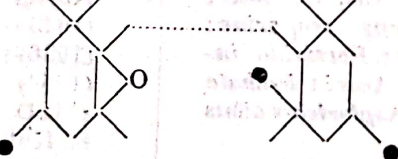
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Aurocrom 	
Criptocrom 	
Auroxantină 	ace galbene-aurii p.t. 203°C
Neoxantină  (formulă probabilă)	p.t. 143–145°C $[\alpha] +32-36^\circ$
Folioxantină, probabil identică cu neoxantina	
Epozizi cu formula necunoscută Troliflor $C_{40}H_{56}O_5$	p.t. 200°C
Taraxantină $C_{40}H_{56}O_4$, probabil stereozomer al trolixantinei	din metanol p.t. 180,5–181,5°C din benzen p.t. 183–184°C $[\alpha] +200$
G. Eteri metilici ai xantofilelor P-481 	

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
			P. Karrer și J. Rutschmann (1944)
			P. Karrer și J. Rutschmann (1944)
454 423	428 403 382	<i>Viola tricolor</i> ; <i>Lonicera japonica</i> (fructe)	P. Karrer și J. Rutschmann (1942, 1944); T. W. Goodwin (1952)
493 463	466 437 (etanol)	frunze; <i>Hordeum</i> ; <i>Euglena gracilis</i>	H. H. Strain (1938); T.W. Goodwin și M. Jami-korn (1954); T. H. Goldsmith și N. I. Krinsky (1960)
		<i>Capsicum annuum</i>	L. Cholnoky și colab. (1958)
500 470	477 448 423 (benzen)	<i>Trollius europaeus</i> (flori)	P. Karrer și dif. colab. (1946, 1947, 1955, 1956)
501 469 442	485 455 428,5 (benzen)	<i>Taraxacum officinale</i> ; <i>Impatiens noli-tangere</i> ; <i>Tussilago farfara</i> ; <i>Ranunculus acer</i> ; <i>Helianthus annuus</i> ; <i>Ulex europeus</i>	R. Kuhn și E. Lederer (1931); R. Kuhn și colab. (1932); L. Zechmeister și colab. (1934); C. H. Eugster și P. Karrer (1957); K. Schön (1936)
		<i>Rhodospirillum rubrum</i> ; <i>Rhodopseudomonas palustris</i>	T. W. Goodwin și G. Osman (1954); R. J. Stamer și colab. (1958); A. Jensen și S. Liaaen Jensen (1959); M. S. Barber și colab. (1959)

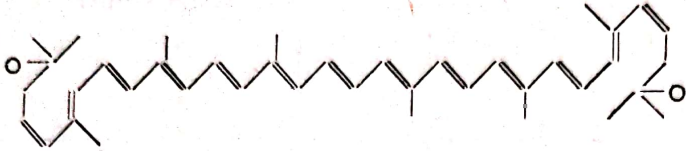
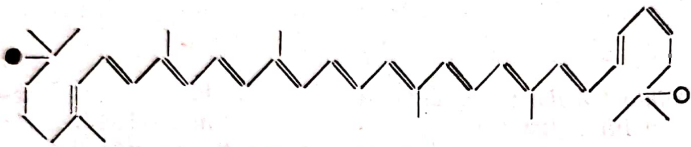
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Rodoviolascină (spiriloxantină) 	cristale roșii închis din benzen p.t. 218°C
Rodovibrină (OH-P ₄₈₁)  (sau cu sistem polienic simetric)	p.t. 190,5°C
OH-Spiriloxantină 	
Pigment Y	
II. Cu mai puțin de 40 de atomi de carbon A. Aldehyde Apo-2'-licopinal C ₃₇ 	
Apo-6'-licopinal C ₃₂ 	

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
573,5 530 496	525 488 458	<i>Thio</i> și <i>Athio Rhodaceae</i> ; <i>Rhodospirillum rubrum</i> ; <i>Rhodopseudomonas palustris</i>	P. Karrer și U. Solmssen (1935); L. Zechmeister și colab. (1946); T. W. Goodwin și H. G. Osman (1953); A. Jensen și S. Liaaen Jensen (1959); M. S. Barber și colab. (1959); P. Karrer (1960)
559 522 491	516 483 455	bacterii purpurii; <i>Rhodospirillum rubrum</i> ; <i>Rhodopseudomonas palustris</i>	P. Karrer și dif. colab. (1936, 1938); T. W. Goodwin (1938, 1956); R. J. Stanier și colab. (1958); M. S. Barber și colab. (1959); S. Liaaen Jensen (1959)
			M. S. Barber și colab. (1959)
		<i>Rhodopseudomonas spheroides</i>	M. Griffiths și R. J. Stanier (1956); T.O.M. Nakayama (1958)
569 528,5 493,5	525,5 490,5 453,5	<i>Solanum lycopersicum</i>	A. Winterstein și colab. (1960)
	569	<i>Solanum lycopersicum</i>	A. Winterstein și colab. (1960)

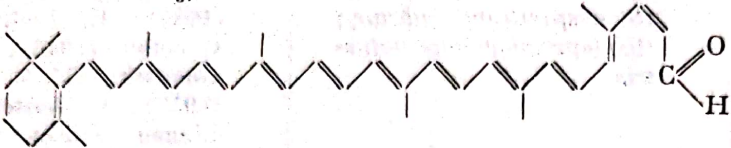
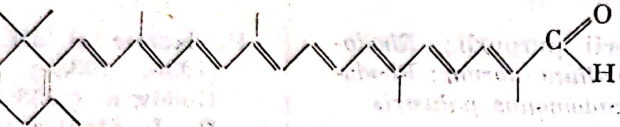
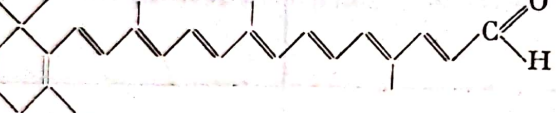
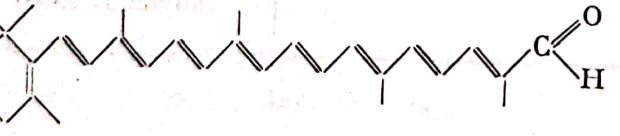
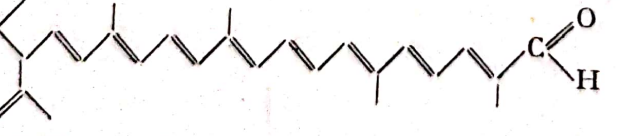
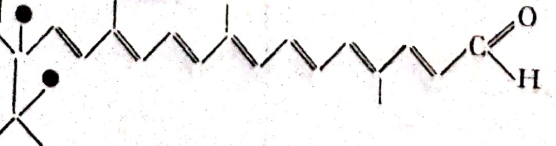
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
β -Apo-2'-carotinal C_{37} 	
β -Apo-8'-carotinal C_{30} 	cristale violet închis p.t. 139°C
β -Apo-10'-carotinal C_{27} 	
α -Apo-8-carotinal C_{30} 	p.t. 158°C $[\alpha]_{662}^{20} + 365^\circ$ $(\pm 20^\circ)$
β -Citaurină C_{30} 	ace sau plăci din metanol p.t. 147°C
α -Citaurină C_{30} 	foițe portocalii p.t. 153°C $[\alpha]_{644}^{18} + 219^\circ$ $\pm 25^\circ$
Azafrin-aldehidă C_{27} 	

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
579 544 505	540 504 470	fructe citrice	A. Winterstein și colab. (1960)
525 490 457	484 454 (eter de petrol)	fructe citrice, legume verzi, iarbă, măceș	P. Karrer și U. Solmsen (1937)
505 469	472 438	fructe citrice, iarbă, spanac, măceș	A. Winterstein și colab. (1960)
519 484 454	479 450	prin oxidarea α -carotinei, probabil și în natură	H. Euler și colab. (1938)
525 490 457	486 458	<i>Citrus aurantium</i> , fructe	L. Zechmeister și P. Tuzson (1936, 1937); P. Karrer și colab. (1938)
514 480 449	477 448	prin oxidarea luteinei probabil și în natură	P. Karrer și colab. (1938)
rodanin 601 554 oxima 487 453	derivatul 560 514	<i>Escobedia scabrifolia</i>	A. Winterstein și colab. (1960)

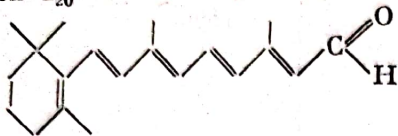
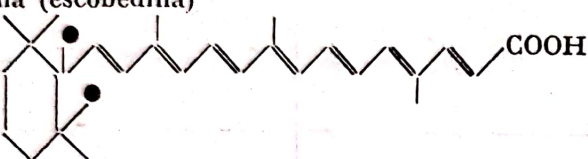
Denumirea și formula	Proprietăți fizice
Retinen C_{20} 	
B. Acizi 1. Monobazici Azafrină (escobedină) 	prisme portocalii din toluen p.t. (desc.) 212–214°C $[\alpha]_{Cd}^{25} - 75,5^\circ$ (etanol)
2. Bibazici Bixină labilă (α-bixină)  probabil dubla legătură 3 este cis	prisme roșu-violet din acid acetic glacial p.t. 198°C
Bixină stabilă (β-bixina, izobixina) configurație trans totală	p.t. 216–217°C
α-Crocetină  β-Crocetină (monometilesterul α-crocetinei)	p.t. 275–276°C 283–285°C (cor.)
γ-Crocetină (dimetilesterul α-crocetinei)	p.t. 221–222°C
Crocină (α-crocină) (diesterul α-crocetinei cu gentiobioza)	cristale roșii-brunii din etanol 80% p.t. (desc.) 186°C $[\alpha]_D^{21} + 1760^\circ$ soluție apoasă coloidală

Tabela 66 (continuare)

Maxime de absorbție (mμ)		Găsit în	Autori
Sulfură de carbon	Hexan sau eter de petrol		
v.p. 565		fructe citrice, iarbă, spanac, măceș	A. Winterstein și colab. (1960)
486 457		<i>Escobedia scabrifolia</i> , rădăcină; <i>E. linearis</i> ; <i>Mycobacterium phlei</i>	Maisch (1885); C. Liebermann (1911); R. Kuhn și A. Deutsch (1933); Y. Takeda și T. Ohta
523,5 489 457		<i>Bixa orellana</i> , semințe	F. Preisser (1844); R. Kuhn și L. Ehrmann (1929); H. N. Holmer și W. H. Bromund (1935); P. Karrer și colab. (1948)
		"	J. Herzig și F. Faltis (1923); P. Karrer și colab. (1929); P. Karrer și U. Solmssen (1937); R. Ahmad și B. C. L. Weedon (1953)
482 443		<i>Gardenia grandiflora</i> , fructe; <i>Nyctanthes arborescens</i> ; <i>Cedrela toona</i> ; <i>Crocus luteus</i> , <i>C. neapolitanus</i>	Fr. Rochleder și J. Mayer (1857); E. G. Hill și A. P. Serker (1907); A. G. Perkin (1912); R. Kuhn (1928); P. Karrer și H. Salomon (1927)
		<i>Crocus sativus</i> ; <i>Chlamydomonas eugametos</i> ; <i>Aristolochia cymbifera</i>	R. Kuhn (1933–1938); A. Green și colab. (1954)
		<i>Crocus sativus</i> ; <i>Gardenia lucida</i> ; <i>Chlamydomonas eugametos</i>	Aschoff (1818); Stenhouse (1856); P. Karrer (1928, 1929); R. Kuhn și F. Moewus (1940)

ACIZI CAROTINOIDICI

Se cunosc doar câțiva reprezentanți și anume: **azafrina** (un acid monobazic), **bixina** și **crocetina** (esteri ai unor acizi bibazici) indicați în tabela 66.

Prin α -crocetină se denumește acidul liber ($\text{HOOC}-\text{C}_{18}\text{H}_{20}-\text{COOH}$), iar prin β - și γ -crocetină monometil-, respectiv dimetil-esterul. **Crocina** este un ester al gentiobiozei. Aceste carotinoide au fost găsite în staminele de *Crocus sativus* și în alte plante, precum și în alga *Clamydomonas eugametos*. Cercetările lui R. Kuhn și colab. (1939) au scos în evidență rolul deosebit de interesant al crocinei și crocetinelor în procesul de fecundație la *Clamydomonas eugametos*.

ROL FIZIOLOGIC

Universala răspândire a carotinoidelor în regnul vegetal și îndeosebi prezența lor în cloroplaste și polen, denotă că le revine un rol fiziologic important. Cu tot numărul mare de cercetări consacrate rolului fiziologic vegetal al carotinoidelor, nu se cunosc decât unele aspecte ale problemei. De exemplu a fost stabilit că în cloroplaste carotinoidelor le revine rolul de a absorbi radiații de anumită lungime de undă. Datorită fixării oxigenului sub formă de compuși oxigenați puțin stabili carotinoidele intervin în procesele de oxidoreducere. S-au emis multiple ipoteze asupra altor funcții ale carotinoidelor, ca de exemplu intervenția lor în procesele de fecundație ale plantelor.

După cum s-a amintit mai sus, unele carotinoide îndeplinesc funcția de provitamine, iar altele participă la procesul biochimic al vederii.

PRINCIPII DE IZOLARE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Materialul vegetal proaspăt se deshidratează cu alcool sau se usucă cu un curent de aer cald (40°C) și apoi se supune extracției cu solvenți, cum sînt eterul de petrol, benzina, benzenul, acetona sau eterul etilic. Pentru obținerea preparatelor de β -carotină din morcovi aceștia se pot presa, iar sucul obținut se încălzește cu adaos de anumiți reactivi pentru coagularea proteidelor. Coagulatul reține carotinoidele, care se extrag, după deshidratare, cu solvenți (V. A. Deviatnin, 1948).

Extraktele de carotinoide se concentrează și se saponifică cu KOH etanolic. Saponificarea permite îndepărtarea clorofilei și a altor substanțe, totodată hidrolizează esterii xantofilelor.

Amestecul de carotinoide se cromatografiază ca atare sau după repartizare între eter de petrol — metanol 92%, cînd carotinoidele se despart în epifazice și hipofazice. Hidrocarburile și xantofilele monohidroxilate trec în epifază iar xantofilele dihidroxilate și alte carotinoide superior oxidate trec în hipofază.

În cazul carotinoidelor se folosește cel mai mult cromatografia pe coloană, utilizând ca adsorbant $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , Al_2O_3 , ZnCO_3 , amidon sau alți adsorbanti. Au fost elaborate și metode de cromatografie pe hîrtie, mai potrivite fiind metodele care utilizează hîrtie impregnată cu Al_2O_3 sau alt material adsorbant (A. Jensen și S. L. Jensen, 1959). Cromatografia în strat subțire a fost aplicată la carotinoide de către A. Winterstein și B. Hegedüs (1960).

Diferitele carotinoide, astfel separate, se eluează și se identifică pe baza determinării maximelor de absorbție, a poziției în coloană, proba de repartitie hexan-metanol 95% și reacții de culoare, cum este îndeosebi reacția de culoare cu HCl pentru epoxizi și oxizi furanoidici.

Dozarea se face urmînd aceleași etape ca și la izolare colorimetrînd apoi pigmentii din diferitele zone. Ca standard se poate utiliza soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (R. Willstätter și A. Stoll, 1913) sau de azobenzen (R. Kuhn și H. Brockman, 1932). Determinări mai exacte se fac spectrofotometric.

Izolarea în scopuri preparative necesită recromatografieri repetate. Cristalele colorate în nuanțe de roșu pînă la violet închis au luciu și forme caracteristice. Preparatele de carotinoide se păstrează în vid sau atmosferă inertă, la întuneric și la rece pentru a evita autooxidarea și izomerizarea.

INTREBUIŢĂRI PRACTICE

Preparate de β -carotină naturală sau β -carotină sintetică se întrebuintează în farmaceutică ca provitamină A. Datorită puterii de colorare și a solubilității în grăsimi carotinoidele sînt folosite ca și coloranți alimentari, îndeosebi pentru colorarea margarinei și a altor alimente.

Coloranții alimentari carotinoidici prezintă față de alți coloranți avantajul de a avea și valoare alimentară ca provitamine A, cît și de substanțe stabilizatoare, datorită acțiunii lor antioxidanți.

Capitolul X

ENZIME

(fermenți)

ȘI VITAMINE

Un rol hotărîtor în transformările metabolice, care constituie unul din criteriile fundamentale ale vieții vegetale și animale, revine unor substanțe numite enzime și vitamine, ce se găsesc în cantitate mică în toate organismele vii.

PROPRIETĂȚILE GENERALE ȘI MODUL DE ACȚIUNE A ENZIMELOR

Pentru ca multiplele reacții chimice care au loc simultan în orice moment într-un organism viu, să se poată desfășura cu viteza necesară în condițiile existente în natură, deci la temperaturi joase, în mediu apos apropiat de punctul de neutralitate, organismele vii dispun de substanțe organice care accelerează reacțiile chimice. În lipsa unor astfel de substanțe majoritatea reacțiilor chimice s-ar desfășura, în condițiile din organismele vii, cu viteză foarte mică sau în unele cazuri practic chiar de loc.

Substanțele organice din organismele vii care ușurează reacțiile chimice sînt în ceea ce privește acțiunea lor comparabile cu catalizatorii anorganici și organici folosiți în laborator și industrie. Deoarece activitatea acestor „biocatalizatori” a fost studiată mai întîi la unele procese fermentative, cum este fermentația alcoolică cauzată de drojdii, li s-a dat numele de fermenți sau enzime, de la cuvîntul elin ζυμη = aluat, adică substanțe din interiorul aluatului respectiv al drojdiilor (Kühne, 1870).

Încă în prima jumătate a secolului trecut s-au obținut primele indicații mai concrete asupra existenței unor substanțe cu activitate specială în organismele vegetale. După ce s-a observat că extractele de orz încolțit sînt capabile de a transforma amidonul în zahăr (Kirchoff, 1815), a fost izolată din malt o substanță, numită astăzi amilază, care degradează amidonul (Payen și Persoz, 1833). Răspîndirea mai largă a unor „forțe catalitice” în organismele vii a fost recunoscută mai întîi de

I. Berzelius (1837). A urmat izolarea, în toate cazurile în stare impură, a altor enzime din plante și organisme animale și anume a pepsinei (Th. Schwann, 1836), emulsinei (J. Liebig și F. Wöhler, 1837), invertazei (E. Mitscherlich, 1849), lipazei (C. Bernard, 1849), zimazei (A. N. Lebedev, 1856) etc.

Concepții contradictorii au existat în secolul trecut cu privire la fermentațiile cauzate de microorganisme. Teoriei vitaliste, care admitea că fermentația alcoolică și lactică este o manifestare a activității vitale a celulelor microorganismelor, susținută de Th. Schwann (1837) și Cagnard-Latour (1838) și apărută și de L. Pasteur (1857), s-au opus mai întâi J. Liebig și F. Wöhler (1839), care considerau că degradarea fermentativă a zahărului s-ar datora unor substanțe care se găsesc în celulele microorganismelor. Controversa a fost lămurită prin experiențele lui E. Büchner (1897), care au demonstrat că sucuri aceluare obținute din drojdie produc fermentația alcoolică tot atât de bine ca și drojdia vie. Prin aceasta s-a dovedit a fi eronată și părerea că fermentațiile s-ar datora unor „fermenți formați sau figurați” care nu ar fi activi decât în interiorul celulelor vii sau moarte. Spre deosebire de „fermenții formați” din interiorul celulelor, fermentii din lichidele și sucurile biologice erau numiți „fermenți neformați sau solubili”.

Astăzi se folosește în locul denumirii de fermenti mai mult aceea de enzime. În organismele vii enzimele se găsesc pretutindeni, adsorbite de nucleul celulelor, în citoplasmă, suc celular și în toate lichidele biologice. Unele enzime care activează în organismele vii numai în interiorul celulelor sînt numite endoenzime sau enzime intracelulare, spre deosebire de enzimele din lichidele extracelulare, numite exoenzime.

După ce au fost obținute enzime în stare pură s-a stabilit că ele sînt substanțe de natură proteică, unele fiind holoproteide, majoritatea însă heteroproteide, dispunînd de grupări catalitice active.

Mai bogate în enzime și în substanțele structural sau funcțional îndeaproape înrudite cu ele, numite vitamine, sînt îndeosebi semințele, fructele și frunzele tinere ale plantelor. În timpul germinației semințelor conținutul în enzime și vitamine crește repede și se sintetizează noi ergoni.

Se constată cîteodată un paralelism între conținutul în enzime și cel al substanțelor asupra cărora acționează enzimele. S-a găsit de exemplu că enzimele numite lipaze, care acționează asupra lipidelor, se găsesc în cantitate mai mare în semințele bogate în uleiuri (G. V. Novîțkaia, 1960). În alte cazuri situația este însă inversă, de exemplu în semințele de *Gramineae* și *Leguminosae* cu conținut mai mic în amidon s-a găsit un conținut mai mare în amilază (M. I. Smirnova-Ikonnikova, 1961). Din aceste și din numeroase alte exemple rezultă că nu se poate vorbi de o corelație între cantitatea de substrat și de enzimă existentă în plante.

În organismele vii se pot decela prin metode histochimice anumite celule sau grupe de celule în care biosinteza de enzime și vitamine este deosebit de intensă (K. Linderstrom-Lang și colab., 1934/35; A. Gulick, 1946; G. W. Beadle, 1947/48).

Sub influența unor substanțe pătrunse într-un organism se pot forma enzime noi. Acesta este de exemplu cazul enzimelor de apărare

care apar în organismele animale atunci cînd proteide străine pătrund în ele. Cazuri analoge au fost semnalate și la organisme vegetale, de exemplu s-a constatat formarea unei noi enzime în *Escherichia coli* infectate cu bacteriofagi care conțin 5-hidroximetil-2'-desoxicitozină (J. G. Flakes și S. Cohen, 1958). În *Escherichia coli* crescute în prezență de L-ramnoză apare o enzimă nouă, L-ramnozoizomeraza care transformă L-ramnoza în L-ramnuloză (D. M. Wilson și S. Ajl, 1957).

A fost pusă în discuție, în legătură cu problema apariției vieții pe pămînt, și problema formării primelor enzime. Întrucît chiar organismele cele mai primitive dispun de sisteme complexe de enzime, trebuie admis că enzimele au apărut într-un stadiu timpuriu al vieții, probabil din asocierea unor substanțe proteice cu substanțe anorganice cu acțiune catalitică (O. Hoffmann-Ostenhoff, 1958).

La studiul reacțiilor enzimatice din organismele vii trebuie să se țină seamă de faptul că în țesuturile vii aceste reacții au loc în condițiile unor sisteme deschise, adică în condiții de schimb permanent de substanțe cu mediul înconjurător (A. G. Pasinskii și colab., 1961).

NOMENCLATURA

Enzimele sînt în general denumite după substanța, numită substrat, a cărei transformare o catalizează sau după reacția catalizată, prin folosirea sufixului -ază (Ducleaux, 1883). Astfel de exemplu enzima care scindează maltoza este numită maltază, enzimele care catalizează reacții de hidroliză se numesc hidrolaze, cele care catalizează decarboxilarea acizilor organici, decarboxilaze etc. Enzimele care catalizează reacții de transfer a unor electroni, atomi sau grupe de atomi, numite în general transferaze poartă în afară de sufixul -ază și prefixul -trans, de exemplu transelectronază, transhidrogenază, transmetilază, transfosfatază etc.

Prin combinații de denumiri se poate indica mai precis acțiunea enzimelor, de exemplu lactodehidrogenază (lactodehidrază), pentru enzima care catalizează reacția de dehidrogenare a acidului lactic, acid ascorbic-oxidază, care catalizează oxidarea prin dehidrogenare a acidului ascorbic în acid dehidroascorbic etc. (O. Hoffmann-Ostenhoff, 1950).

Pentru anumite enzime cunoscute mai de mult, înainte ca regulile generale de nomenclatură mai sus arătate să fie adoptate, se păstrează denumiri speciale, ca papaină, tripsină, emulsină etc.

CLASIFICARE

Deoarece o clasificare a enzimelor pe baza structurii lor chimice nu este astăzi încă posibilă, ele se grupează pe baza acțiunii lor. Încă mai de mult enzimele au fost clasificate în trei grupe mari: hidrolaze, desmolaze (δέσμιω = eu leg λύω = eu desfac, enzime care catalizează reacții în care se scindează legătura C—C) și oxidoreductaze.

În literatura de specialitate mai nouă sînt preconizate o serie de alte clasificări. Una din cele mai frecvent utilizate este următoarea (E. Baldwin, 1949 ; O. Hoffmann-Ostenhoff, 1950) :

Hidrolaze, care catalizează reacții de hidroliză

Transferaze, care catalizează transferul unor grupări de atomi.

Oxidoreductaze, care catalizează reacții de oxidoreducere.

Liaze și sinteaze, care catalizează reacții de degradare și de sinteză, în care nu intervine hidroliză sau oxidoreducere

Izomeraze și racemaze, care catalizează reacții de izomerizare și racemizare.

O comisie a Uniunii internaționale de biochimie a propus la al V-lea congres internațional de biochimie de la Moscova din 1961 o împărțire a enzimelor în șase clase mari, subdivizate în subclase și acestea în unități, purtînd fiecare numere convenționale. Cele șase clase mari sînt așezate în următoarea ordine : 1. Oxidoreductaze, 2. Transferaze, 3. Hidrolaze, 4. Liaze, 5. Izomeraze, 6. Ligaze.

Nici această clasificare și nici altele care au mai fost propuse nu sînt perfecte. De fapt se poate obiecta între altele, că hidroliza esterilor și transesterificarea sînt catalizate de aceleași enzime sau că multe dintre oxidoreductaze sînt transmitătoare de hidrogen sau de electroni și în consecință s-ar încadra în grupa transferazelor (L. Michaelis, 1947) etc. Se desprinde de aici pentru enzimologia modernă necesitatea găsirii unei clasificări a enzimelor care să fie unanim adoptată. Dacă se ține seama de faptul că în organismele vii aproape toate reacțiile chimice atît de numeroase și variate, sînt catalizate de către o enzimă, deschiderea în cadrul grupelor mari de enzime a unor subgrupe speciale pentru fiecare tip de reacții catalizate sau pentru fiecare substanță transformată enzimatic, duce pe măsură ce se izolează mereu noi enzime la o sporire neconținută a numărului deja foarte mare de subgrupe. O limitare în clasificarea enzimelor la anumite grupe mai mari pare pentru viitor o soluție mai potrivită.

PROPRIETĂȚI SPECIALE

Enzimele endocelulare se găsesc în celule asociate de cele mai multe ori cu alți coloizi, în majoritatea lor de natură proteică, formînd sisteme care au fost numite de R. Willstätter și M. Rohdewald (1934) „simplexe”. Există indicații că și enzimele exocelulare s-ar găsi în țesuturi de multe ori asociate cu alte substanțe. Prin extragere aceste asociații se desfac parțial sau total. Din celule enzimele sînt eliberate prin autoliză.

Enzimele purificate se prezintă de obicei ca pulbere sau paiete albe sau gălbui. În stare perfect pură multe enzime sînt cristaline. Cu puține excepții ele sînt solubile în apă și solvenți organici puternic polari, ca glicol și glicerol, puțin solubile în etanol, acetonă și dioxan, ceea ce permite separarea de lipide.

În ceea ce privește solubilitatea enzimelor există în general analogie cu aceea a proteidelor. Solubilitatea în apă este mult influențată de alte substanțe asociate sau prezente. În celule unele enzime, numite lizoenzime,

se găsesc sub formă solubilă în apă, altele, numite desmoenzime, sub formă greu solubilă.

În soluții enzimele au caracterul unor coloizi liofili, amfoteri, cu sarcină electrică care variază în funcție de pH. De exemplu amilaza și catalaza prezintă sarcină pozitivă în mediu acid și negativă în mediu alcalin (L. Michaelis, 1909). Viteza de migrare în câmpul electric este o caracteristică a diferitelor enzime care poate servi la separarea lor. Punctele izoelectrice sînt de asemenea diferite, de exemplu al ureazei la pH 5,05, al catalazei la pH 5,58, al zaharazei la pH 8,25 etc.

Electrolizii, îndeosebi sulfatul de NH_4 , Na și Mg, precipită enzimele din soluțiile apoase. Acțiune coagulantă au și sărurile metalelor grele, acidul fosfowolframic, acidul tanic etc. Concentrația agentului de precipitare necesară producerii precipitării nu este aceeași pentru diferitele enzime.

Greutățile moleculare ale enzimelor sînt în general de aceeași ordine de mărime ca ale proteidelor. Ele variază între limite largi, de la 14 000 pînă la 500 000. Astfel de exemplu pentru citocromul *c* au fost găsite valori între 13 000 și 16 500, pentru papaină 21 000, fermentul galben 75 000—80 000, catalază amorfă 248 000 etc.

Pentru stabilirea greutateilor moleculare se face de obicei uz de metodele folosite la proteide. De substanțe însoțitoare, cu greutate moleculară mică, enzimele se separă prin dializă sau ultrafiltrare.

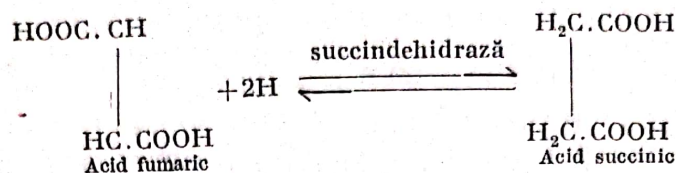
În unele cazuri s-au folosit metode speciale pentru determinări de greutatei moleculare, de exemplu în cazul unor fosfolipaze foarte răspindite în diferite organe vegetale, care participă la hidroliza și sinteza fosfatidelor (S. Belfanti și colab., 1936; D. J. Hanahan și J. L. Chaikoff, 1947/48; G. Ducet, 1948; L. Acker și colab., 1952), a fost aplicată o metodă care folosește radiațiile γ ale ^{60}Co , calculîndu-se pentru fosfolipaza C valoarea de 106 000 (M. S. Yerzi Meduski Volkova, 1957).

Activitatea generală și specificitatea enzimelor. Enzimele catalizează ca și catalizatorii neenzimatici, numai reacții chimice termodinamic posibile. Acțiunea lor se supune principial legilor generale ale catalizei studiate de chimia generală (W. Ostwald, 1894; A. Mittasch, 1933). Există însă numeroase și în unele privințe importante deosebiri între catalizatorii neenzimatici și enzime.

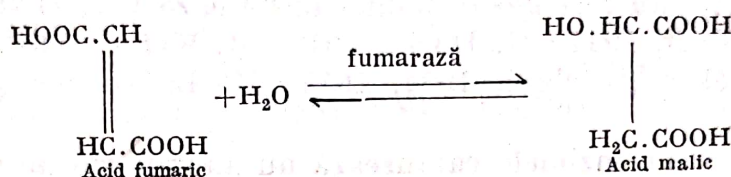
În majoritatea cazurilor reacțiile enzimatice decurg în absența enzimelor cu viteză atît de mică încît aceasta nu poate fi practic determinată. Se poate chiar afirma, că cel puțin unele enzime nu au numai proprietatea generală a catalizatorilor de a modifica viteza unei reacții chimice, ci și aceea de a declanșa reacții care nu au loc în absență de enzime (J. B. Summer și G. F. Somers, 1947). În cazul reacțiilor reversibile enzimele catalizează reacția în ambele direcții. Catalizarea reacției într-un sens sau în altul depinde de factori încă prea puțin cunoscuți. În cazul hidrolazelor s-a putut arăta că ele acționează în sensul hidrolizei atunci cînd se găsesc asociate cu proteide solubile, iar în direcția sintezei cînd sînt asociate cu proteide insolubile (A. Oparin, 1934).

Reversibilitatea reacțiilor enzimatice a mai putut fi dovedită la numeroase alte sisteme în echilibru, ca de exemplu la următoarele :

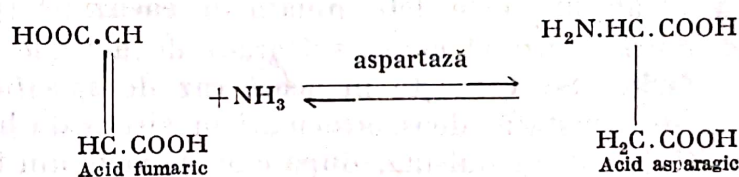
Transformarea reversibilă a acidului fumaric în acid succinic (T. Thum-berg, 1925; J. Lehmann, 1930; H. Borsook și N. F. Schott, 1931)



Transformarea reversibilă a acidului fumaric în acid malic (K. P. Iacobsohn și colab., 1934; H. A. Krebs și colab., 1940; P. Ohlmeyer, 1946)



Transformarea reversibilă a acidului fumaric în acid asparagic (B. Woolf și colab., 1928/29; H. Borsook și H. M. Huffmann, 1934)

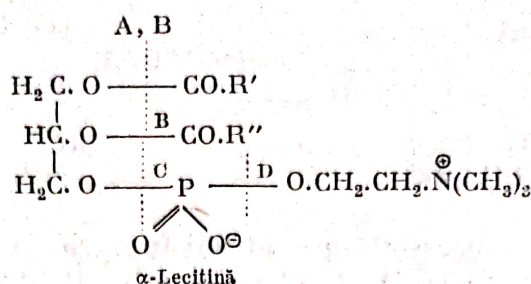


Una din caracteristicile cele mai remarcabile ale enzimelor este înalta lor *specificitate*. Pe când majoritatea catalizatorilor anorganici activează un număr mare de reacții de același tip, cum ar fi de exemplu hidroliza esterilor, amidelor, glicozizilor etc. de către ionii H^+ și OH^- , o anumită enzimă nu acționează decât asupra unui număr restrâns de substraturi, sau de multe ori asupra unui singur substrat, respectiv catalizează un grup restrâns de reacții sau numai o singură reacție. Specificitatea enzimelor este în unele cazuri deosebit de strictă. Se disting din acest punct de vedere specificități de natură și grad diferit.

Specificitatea de substrat se referă la structura chimică și sterică a substratului, în sensul că enzima este adaptată unui anumit substrat. De exemplu ureaza catalizează exclusiv scindarea ureei în NH_3 și CO_2 , fiind inactivă față de toți derivații de substituție ai ureei. Ureaza manifestă astfel față de uree o specificitate absolută. La majoritatea enzimelor specificitatea de substrat este determinată de apoenzimă (p. 612).

De multe ori acționează asupra unui anumit substrat mai multe enzime specifice. Un exemplu de acest fel îl constituie diferitele fosfolipaze A, B, C și D, care determină hidroliza fosfatidelor în diferite puncte ale

moleculii. De exemplu în cazul unei α -lecitine acțiunea lor poate fi reprezentată schematic precum urmează (A. Contardi și A. Ercoli, 1933)



În plante au fost găsite numai fosfolipaze B și D (D. J. Hanahan și I. L. Chaikoff, 1947; G. Ducet, 1949; M. Kates, 1953; R. H. Smith, 1954; L. Acker și colab., 1954, 1956; H. L. Tookey și A. K. Balls, 1956).

Atunci când enzimele catalizează un anumit tip de reacție chimică sau o anumită reacție chimică se vorbește de *specificitatea de reacție sau de acțiune*. De exemplu esterazele scindează legăturile esterice, amidazele cele amidice, proteazele cele peptidice etc. Specificitatea de reacție stă la baza clasificării enzimelor, arătată mai sus. La unele grupe de enzime specificitatea de acțiune este determinată de coenzimă (p. 612).

De multe ori o enzimă manifestă grade de acțiune diferite față de substraturi diferite. Se vorbește în acest caz de *specificitate relativă*. Spre exemplu se constată deosebiri mari în viteza de hidroliză a unor glicozizi diferiți de către emulsină, după cum se vede din tabela 67 (după B. Helferich, 1938)

Tabela 67

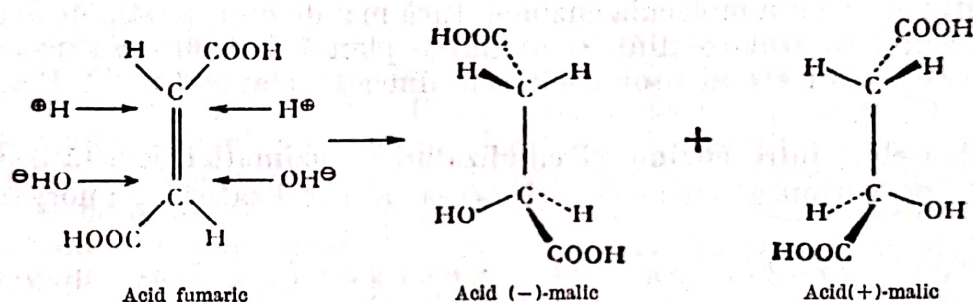
Valoarea β -glicozidazică a emulsinei

Agliconul	Valoarea β -glicozidazică
Metanol	0,034
n-Butanol	0,300
Fenol	0,330
Saligenină	1,700
o-Cresol	4,300
m-Cresol	0,550
p-Cresol	0,120
Acid cafeic	8,400
o-Hidroxibenzaldehidă	8,600
Aldehidă protocatehică	10,000
Izovanilină	11,000
Vanilină	13,000

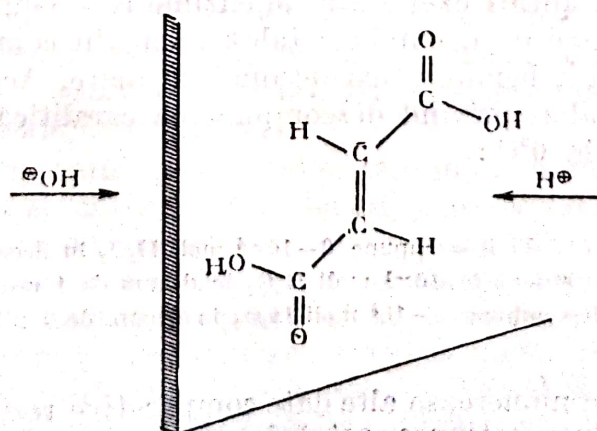
Deosebit de pregnant se manifestă specificitatea strictă în comportarea unor enzime față de substraturi care se deosebesc numai prin con-

figurația sterică. Acest caz deosebit de interesant de specificitate a enzimelor poartă denumirea de specificitate sterică. Ea se manifestă față de antipozii optici. Încă de mult este cunoscută separarea antipozilor optici ai unor substanțe cum sînt acidul glicerici, acidul lactic, alanina, leucina și tartratul de amoniu, bazată pe specificitatea sterică a unor enzime din microorganisme (L. Pasteur, 1851). Mai tîrziu s-a găsit specificitate sterică la esteraze (G. M. Schwab și colab., 1933; R. Ammon, 1935), la peptidaze (H. v. Euler și B. Skabzynski, 1940; D. Albers, 1940/41; E. Maschmann, 1941; K. Myrbäck, 1943; L. Nordström și E. Hultin 1948; Th. Ploetz și P. Pogacar 1949), la oligaze (R. Weidenhagen, 1929 — 1934; K. Myrbäck, 1931/32; B. Helferich și colab., 1932/33; S. Hestrin, 1940; L. Zechmeister și colab., 1941) și la multe alte enzime.

Un exemplu din cele mai tipice de specificitate sterică îl constituie hidratarea acidului fumaric cu formare de acid (—)-malic sub acțiunea fumarazei. Dacă reacția ar avea loc în absența enzimei, ar trebui să apară forma racemică a acidului malic, conform următoarei reacții



În cazul reacției catalizate de enzimă, specificitatea sterică a acesteia se manifestă în sensul că gruparea OH^- vine exclusiv din partea stîngă a planului în care se găsește așezată molecula de acid fumaric, iar H^+ din partea dreaptă, astfel încît are loc formarea numai de acid (—)-malic, după cum se vede din următoarea schiță.



Specificitatea sterică se datorește prezenței unor atomi de carbon asimetrici în molecula enzimelor. Gradul și chiar sensul specificității sterice este influențat de o serie de factori, cum sînt concentrația substratului, prezența altor substanțe etc. Specificitatea sterică a enzimelor explică formarea continuă a unor substanțe optice active în organismele vii. În legătură cu această problemă este interesant de menționat că s-a căutat să se explice apariția primelor substanțe optice active în lumea vie prin contactul unor substanțe organice simple cu substanțe anorganice asimetrice (G. M. Schwab și L. Rudolph, 1932).

S-a constatat că enzime de același fel, care exercită aceeași acțiune asupra unui substrat dar a căror origine este diferită, manifestă totuși unele deosebiri de comportare, îndeosebi cu privire la viteza reacției catalizate și față de inhibitori (R. L. Metcalf și R. B. March, 1949). Se vorbește în acest caz de o *specificitate de specie* a enzimelor. A fost propusă pentru enzime de același fel care se deosebesc prin specificitatea de specie denumirea de enzime homologe (E. A. Feller, 1955). Specificitatea de specie se datorește probabil unor deosebiri neesențiale în structura părților mai puțin active din molecula enzimei. Încă mai de mult se știa de exemplu că proteinazele izolate dintr-o anumită plantă hidrolizează proteidele din această plantă mai ușor decît cele din alte plante (A. V. Blagoveșcenski, 1919).

Deosebiri între enzime și catalizatori neenzimatici. Există deosebiri nete între acțiunea enzimelor și aceea a catalizatorilor anorganici și organici.

Comparație cu ioni anorganici. Este cunoscut că mulți ioni anorganici, cum sînt H^+ , OH^- , CN^- , ionii de iod și de metale catalizează diferite reacții. Sub formă de combinații complexe, acțiunea catalitică a metalelor grele este în unele cazuri mărită, în altele anihilată. O mărire a acțiunii catalitice se constată de exemplu la combinațiile complexe ale fierului cu porfirine. Astfel hemul manifestă față de diferite substraturi o acțiune catalitică mult mărită față de aceea a ionilor de fier, care poate fi sporită în urma fixării de baze organice (R. Kuhn și L. Braun, 1926/27; W. Langenbeck și colab., 1932; K. Stern, 1933). Totuși acțiunea catalitică exercitată de enzime care conțin în compoziția lor hemine, cum este de exemplu catalaza, este, în comparație cu aceea a ionilor de fier și a hemului, excepțional de mare. Aceasta rezultă net din următoarele valori privind descompunerea catalitică a apei oxigenate în soluție apoasă la $0^\circ C$:

1 mol Fe^{2+} resp. Fe^{3+} descompune $6-10^{-4}$ moli H_2O_2 în decurs de 1 min

1 mol hem descompune $6-10^{-1}$ moli H_2O_2 în decurs de 1 min

1 mol catalază descompune $5-10^6$ moli H_2O_2 în decurs de 1 min

De aici și din numeroase alte date comparative rezultă marea deosebire care există între acțiunea catalitică a enzimelor și aceea a ionilor

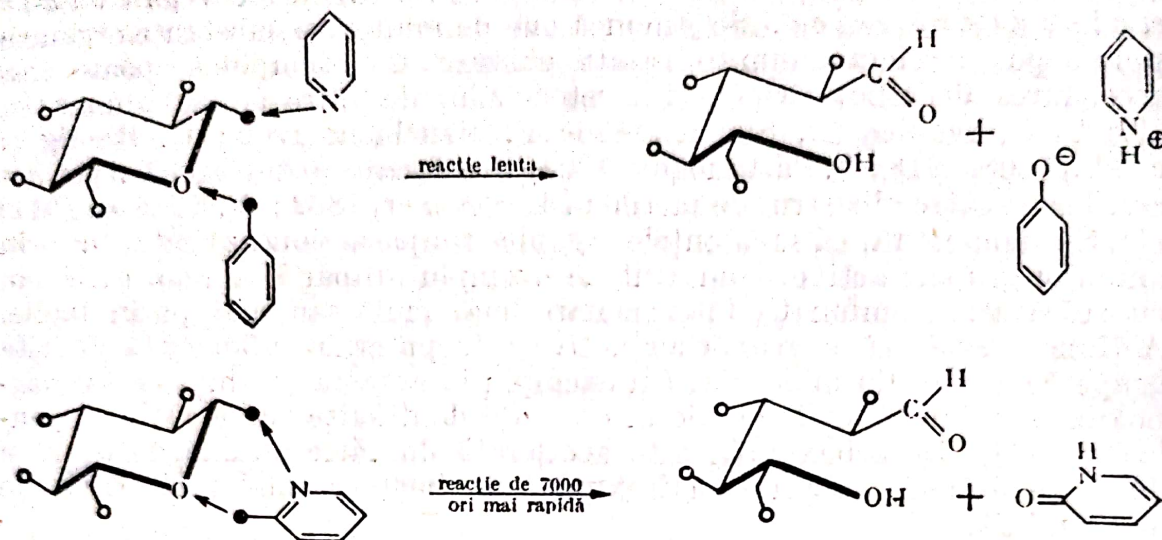
anorganici, chiar și atunci cînd sub formă de complecși organici activitatea lor enzimatică este exaltată.

Comparație cu substanțe organice cu greutate moleculară mică. Se știe încă mai de mult că și substanțe organice simple pot accelera anumite reacții chimice. Ca exemplu se poate cita accelerarea decarboxilării α - și β -cetoacizilor de către amine primare și alte baze organice (L. Simon, 1896; F. Mauthner, 1909; G. Bredig și colab., 1908, 1918; V. Pastanogov, 1924), accelerarea dehidrogenării aminoacizilor de către albastrul de metilen (A. Strecker, 1862; W. Traube, 1911) etc. S-a demonstrat că substanțele organice simple acționează catalitic prin anumite grupări active, cum sînt de exemplu grupările amino, care dau cu substratul combinații intermediare mai mult sau mai puțin labile. Acțiunea catalitică a grupărilor active este puternic influențată de alte grupe de atomi din moleculă. Un exemplu în această privință este decarboxilarea acidului fenilgloxilic în prezență de diferite amine (W. Langenbeck, 1933). Decarboxilarea este accelerată de către anilină de 6 ori și de către 6-metil-3-amino- α -naftoxindol de 4000 ori mai mult decît de metilanilină.

Multe enzime dispun de asemenea de grupări funcționale active a căror activitate este influențată de alte grupări, după cum este arătat mai jos la structura enzimelor. Există deci în această privință o analogie cu substanțele organice simple acceleratoare de reacții. Totuși acțiunea catalitică a enzimelor este mult mai mare decît aceea a celor mai active substanțe organice. În exemplul de mai sus al decarboxilării acidului fenilgloxilic, 1 mol de 6-metil-3-amino- α -naftoxindol transformă în decurs de 1 minut, la temperatura de 37°C, 0,32 moli acid fenilgloxilic. În comparație cu aceasta zaharaza determină în decurs de 1 s, la temperatura camerei, invertirea unei cantități de zaharoză de 10 ori mai mare decît greutatea ei proprie, în aceleași condiții amilaza produce din amidon o cantitate de maltoză de 40 de ori mai mare, iar peroxidaza produce din pirogalol o cantitate de purpurogalină de 80 ori mai mare decît greutatea lor proprii (R. Willstätter și colab., 1923, 1926). Dacă se ține seama de greutatea moleculară mare a enzimelor se poate deduce din aceste date activitatea catalitică deosebit de mare a acestor enzime. Unele enzime manifestă însă activități catalitice mai puțin ridicate, de exemplu ureaza cristalizată transformă în decurs de 1 s, la 20°C, o cantitate de uree egală cu numai 3/4 din greutatea ei proprie (J. B. Summer și colab., 1928, 1947).

Acțiunea unui catalizator organic este mult intensificată dacă substratul este atacat simultan în două locuri, ceea ce este probabil și cazul multor enzime, care dispun de mai multe grupe active. Acest fapt este ilustrat de următoarele rezultate experimentale: sub acțiunea fenolului și a piridinei asupra unor derivați ai D-glucozei are loc o reacție de deschidere a ciclului piranic, care decurge cu viteză mică. Dacă se acționează asupra aceluiași derivat nu cu un amestec de fenol și piridină, ci cu o substanță bifuncțională, 2-hidroxipiridina, după cum este arătat mai jos,

reacția are loc cu o viteză de 7000 ori mai mare (C. G. Swain și J. F. Brown, 1952)



Factori cari influențează viteza reacțiilor enzimatice. Viteza reacțiilor enzimatice este influențată de o serie întreagă de factori, dintre care cei mai importanți sînt temperatura, pH-ul mediului, prezența unor substanțe activatoare sau inhibitoare și stabilitatea produsului intermediar dintre enzimă și substrat (v. p. 609).

Studiul cineticii reacțiilor enzimatice pe material biologic întîmpină, din cauza complexității fenomenelor, dificultăți foarte mari. De aceea aceste studii se execută de obicei pe enzime izolate și purificate.

Influența temperaturii. Majoritatea enzimelor activează bine la temperaturi cuprinse între 20 și 50°C. Pentru fiecare enzimă există însă o temperatură optimă, la care activitatea ei este maximă situată în jur de 35°C. La temperaturi peste 60°C activitatea enzimelor scade repede pînă la completa inactivare ireversibilă. Preparatele de enzime uscate sînt mai termorezistente decît enzimele în soluție. Unele enzime se caracterizează printr-o termorezistență relativ mărită, ca de exemplu papaina (R. Willstätter și W. Grassmann, 1924), takaamilaza (K. Miyake și M. Ito, 1924), lipazele (Y. Moulé, 1953) și altele.

Prin analogie cu denaturarea termică a proteidelor se constată că inactivarea termică a enzimelor se datorește unor modificări profunde în edificiul lor molecular (A. E. Stearn, 1938; I. W. Sizer, 1943).

Prin temperatură critică de inactivare se înțelege temperatura la care enzima pierde, în decurs de 1 oră, jumătate din activitatea sa.

La temperaturi joase activitatea enzimelor este scăzută sau chiar nulă, dar prin ridicarea temperaturii enzimele devin din nou active. O dovadă în această privință constituie rezistența la ger a semințelor multor plante. Soluțiile de catalază și lipaze manifestă chiar activitate sporită după congelare și reîncălzire (F. F. Nord, 1933; Fr. Kiermeier, 1948).

Influența pH-ului. Activitatea enzimelor este mult influențată de concentrația în ioni de hidrogen actuali a mediului (S. P. L. Sørensen, 1909; L. Michaelis, 1922). Majoritatea enzimelor vegetale activează bine la pH în jur de 7. Curbele de activitate enzimatică în funcție de pH prezintă la toate enzimele un maxim. Ele sînt influențate de prezența altor substanțe și cîteodată, ca de exemplu în cazul enzimelor proteolitice și a ureazei, de concentrația substratului (J. H. Northrop, 1923; R. Willstätter și colab., 1926; S. F. Howell și J. B. Sumner, 1934). În tabela 68 este dat pH-ul optim pentru cîteva enzime.

În multe cazuri pH-ul optim al enzimelor variază în funcție de factori biologici, de exemplu s-a găsit că pH optim al lipazei din boabe de fasole necoapte este situat la 8,5—10,5, iar la cele coapte în jur de 4,7 (E. Bamann și colab., 1953).

Tabela 68

pH-ul optim pentru cîteva enzime

Enzima	pH	Enzima	pH
Amilază	6,2	Maltază	7,0
Catalază	7,2	Urează	6,6
α -Glucozidază	5,4	Zaharază	5,7
Lactază	5,7		

Activatori de enzime. Se cunosc numeroase substanțe care accelerează reacțiile enzimatică. Ele sînt numite activatori de enzime. Pot funcționa ca activatori substanțe foarte diferite și anume anioni ca $\text{Cl}^\ominus$, $\text{NO}_3^\ominus$, $\text{PO}_4^{3\ominus}$ etc., cationi ca $\text{Mg}^{2\oplus}$, $\text{Ca}^{2\oplus}$, $\text{Fe}^{2\oplus}$ și $\text{Fe}^{3\oplus}$ etc. (A. L. Lehninger, 1950), substanțe organice cu greutate moleculară relativ mică, cum sînt esterii fosforici, cisteina, glutatiónul și altele, apoi substanțe organice macromoleculare de natură proteică.

De multe ori se constată că o enzimă poate fi activată de activatori diferiți. Astfel de exemplu polinucleotidfosforilaza, care catalizează reacția de formare a acizilor nucleici din diferite difosfonucleotide și care a fost izolată din diferite microorganisme (S. Ochoa și colab., 1954—1957; U. Z. Littauer, 1956; R. F. Beers, 1956; P. S. Olmsted, 1957) este activată de ioni de Mg și în măsură mai mică de ioni de Mn, Ca, Ba și de substanțe cu grupări tiolice (N. V. Bagoiavlenskaia și V. S. Tongur, 1959). Lipazele izolate din diferite semințe, ca cele de mac, in, floarea-soarelui, sînt activate de glutatión, cisteină și vitamină C (A. A. Prokofiev și G. V. Novitkaia, 1958). Peptidazele sînt activate în mod deosebit de către ionii $\text{Mn}^{2\oplus}$ și $\text{Mg}^{2\oplus}$ (I. M. Klotz și W. C. Loh Ming, 1954).

Accelerarea reacțiilor enzimatică de către activatori se datorește unor cauze diferite, cum sînt accelerarea vitezei de scindare a combinației enzimă-substrat, modificarea gradului de dispersie a sistemului enzimatic, modificarea sarcinii electrice a particulelor coloide ale sistemului enzimatic, anihilarea acțiunii unor inhibitori și altele.

Se constată că unii ioni măresc stabilitatea enzimelor. De exemplu pirofosfataza izolată din *Azotobacter agilis* nu-și pierde activitatea în prezența ionilor de Mg nici după o încălzire timp de 2 ore la 85°C. În absența acestor ioni o încălzire chiar de scurtă durată la 75°C produce denaturarea enzimei.

Inhibarea reacțiilor enzimatice. Viteza unei reacții enzimatice poate fi încetinită de numeroși factori. De multe ori produșii rezultați în reacția enzimatică exercită o acțiune de inhibare. Se cunosc numeroase cazuri de inhibare a reacțiilor enzimatice de către substanțe cu structură înrudită cu a substratului sau cu partea activă a enzimei. Cazuri de inhibare datorită unor astfel de inhibitori sînt de exemplu inhibarea acțiunii succindehidrazei de către malonați (J. H. Quastel și W. R. Wooldridge, 1928), a flavin-enzimelor de către chinină (v. vol. II), plasmochină și atebriină (C. J. Wright și J. C. Sabine, 1944; L. Hellerman și colab., 1946) etc. Se admite că în aceste cazuri inhibarea se produce datorită unei concurențe între substrat și inhibitori pentru centrele active ale enzimei.

Unele substanțe acționează ca inhibitori ai reacțiilor enzimatice prin aceea că încetinesc viteza de scindare a combinației intermediare enzimă-substrat. O astfel de acțiune inhibitoare exercită de exemplu glicerolul asupra hidrolizei enzimatice a zaharozei (W. Grassmann, 1928).

Reacțiile enzimatice redox, în care apar radicali liberi (v. p. 610) sînt inhibate de către inhibitori ai radicalilor liberi (N. M. Emanuel și colab., 1959—1961).

Pe de altă parte se cunosc cazuri de inactivare a enzimelor de către radicali liberi.

Mai exercită acțiune de inhibare a enzimelor numeroși ioni, îndeosebi cationii unor metale ca Hg, Cu, Ag etc. și unii cationi organici, apoi substanțe ca H₂S, HCN, CO, fluoruri etc. Enzimele care participă la procesul de respirație al plantelor sînt inhibate și de către ozon (L. C. Erickson și R. T. Wedding, 1956; G. W. Todd, 1956; H. T. Freebairn, 1957). Acțiunea inhibitoare a acestor substanțe constă de cele mai multe ori în formarea unor combinații practic nedisociabile între grupele active ale enzimei și substanța respectivă. Sînt în general necesare cantități foarte mici de astfel de substanțe pentru blocarea acțiunii enzimelor. De aceea ele au fost numite otrăvuri enzimatice. De multe ori acțiunea otrăvitorilor poate fi anihilată prin adăugarea de alte substanțe. Astfel acțiunea inhibitoare a cationilor metalelor grele, care constă în blocarea grupărilor —SH active ale unor enzime, ca de exemplu a ureazei și papainei, poate fi anihilată prin adăugare de acid cianhidric sau cisteină. Efectul acestor substanțe poate fi explicat în acest caz prin reacția lor cu metalele grele (H. A. Krebs, 1930/31) sau prin scindarea reductivă a legăturilor disulfidice care se formează sub acțiunea otrăvitorului (W. Grassmann, 1931).

De mult cunoscuta proprietate a celulelor plantelor superioare de a reduce combinațiile selenului și telurului la selen și telur metalic se datorește grupărilor tiolice ale unor enzime, a căror activitate este astfel inhibată (Th. Bersin și W. Logeman, 1933; G. P. Lampson și H. L. Klug, 1948).

Se cunosc și unele substanțe organice, numite substanțe tiolofile, care formează cu grupările tiolice combinații stabile și blochează astfel acțiunea grupărilor tiolice (A. Schöberl, 1958).

A fost găsită în mediile de cultură a ciupercii *Piricularia oryzae* și *Polyporus versicolor* o enzimă care catalizează oxidarea grupărilor tiolice >C-SH , de către oxigenul din aer (N. A. Neufeld și colab., 1958).

Au fost semnalate și cazuri de inhibare a reacțiilor enzimaticе de către substanțe de natură proteică (R. Sh. Herriott, 1941; R. M. Sansedt, 1944; M. Kunitz, 1945).

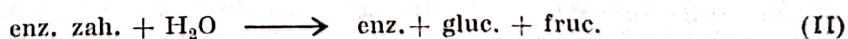
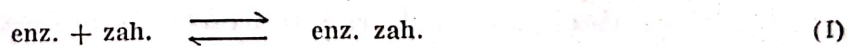
Substanțe antibiotice inhibă de asemenea acțiunea unor enzime, ca de exemplu a decarboxilazelor (F. Ferrandiz și colab., 1961).

Există cazuri cînd enzime care acționează asupra aceluiași substrat manifestă comportări diferite față de antibiotice. Astfel din *Aspergillus niger* și *oryzae* au fost izolate două polifruktanaze, care catalizează hidroliza polifructozanilor, dintre care una este inhibată de către streptomycină, iar alta nu (H. H. Schlubach și colab., 1959).

În prezență de oxigen enzimele proteolitice suferă sub acțiunea ultrasunetelor degradări care au drept urmare pierderea activității (I. E. El'piner și O. M. Zorina, 1961).

Prin folosirea *in vitro* a activatorilor și inhibitorilor s-au obținut numeroase și prețioase informații asupra structurii și mecanismului de acțiune al enzimelor. În studiul reacțiilor enzimaticе s-a făcut uz în timpul din urmă și de metoda atomilor marcați (J. L. Rabinowitz, 1961; P. Ch. Scriba și H. Holzer, 1961 ș.a.).

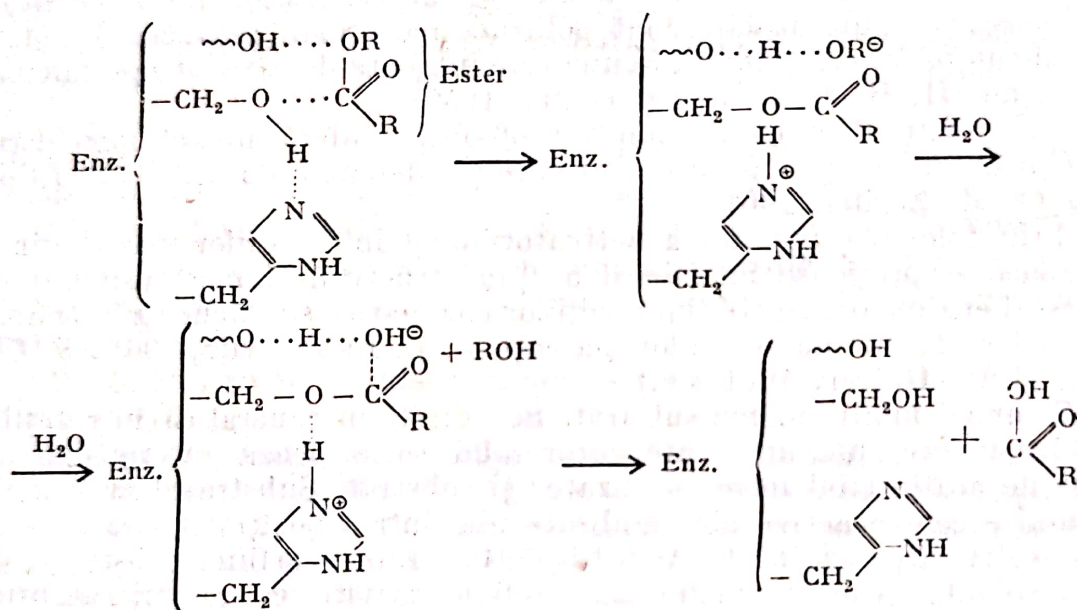
Compuși labili enzimă-substrat. Se admite în general că în reacțiile ce au loc în prezența unui catalizator solid se formează intermediar un produs de adăiere labil între catalizator și substrat. Substratul ar fi legat la anumite centre active ale catalizatorului într-o poziție sterică care ar mări reactivitatea sa (R. H. Griffith, 1946). Enzimele fiind substanțe de natură coloidă, reacțiile enzimaticе trebuie privite ca reacții catalitice microheterogene. Din comportarea enzimelor față de inhibitori și din alte comportări s-a ajuns la concepția formării, și în cazul reacțiilor enzimaticе, a unor produși intermediari labili între molecula enzimei și substrat (A. J. Brown, 1902; V. Henri 1903; W. H. Baylis, 1925 ș.a.). Astfel, de exemplu reacția de scindare hidrolitică a zaharozei în D-glucoză și D-fructoză sub acțiunea enzimei zaharază s-ar reprezenta precum urmează :



Întrucît viteza reacției (II) este mică în comparație cu a reacției (I), echilibrul (I) ajunge să se stabilească. Viteza de scindare enzimatică a zaharazei depinde în acest caz de concentrația enz. zah. și de viteza reacției (II). Pe baza acestor considerații s-au tras concluzii generale asupra cineticii reacțiilor enzimaticе, admitînd-se că ele sînt supuse legii acțiunii maselor (L. Michaelis și M. L. Meuten, 1913). Ținînd seama de faptul că pentru interpretarea stării de echilibru în cazul unor sisteme microheterogene trebuie aplicată izoterma de adsorbție a lui Langmuir (I. Lang-

muir, 1916; R. Weidenhagen și E. Landt, 1930; G. M. Schwab, 1940), s-a putut demonstra cu ajutorul unor metode cinetice existența reală a unor combinații intermediare labile enzimă-substrat (B. Chance, 1951; H. Gutfreund, 1955). Se admite că în urma formării compusului enzimă-substrat, s-ar produce unele modificări în structura substratului care ar determina o mărire a reactivității sale.

Datele experimentale existente au permis să se contureze în multe cazuri, cu mai multă sau mai puțină certitudine, natura mai exactă a legăturilor dintre enzimă și substrat în produșii intermediari. De exemplu în cazul esterazelor se admite că la stabilirea legăturii între enzimă și substrat participă resturi de histidină din molecula enzimei, hidroliza unui ester parcurgând următoarele etape (T. C. Bruice și G. L. Schmir, 1959; H. Neurath și B. S. Hartley, 1959; M. L. Bender și colab., 1960)



În reacții enzimaticе la care iau parte mai multe enzime, ca de exemplu la dehidrogenarea acizilor piruvic și α -cetoglutaric s-a putut pune în evidență formarea intermediară a unui complex multienzimatic-substrat (L. J. Reed și M. Koike, 1961).

În cazul D-aminoacid-oxidazei s-a obținut un complex artificial cristalin format din apoenzimă, coenzimă și substrat (K. Yagi și T. Ozawa, 1961).

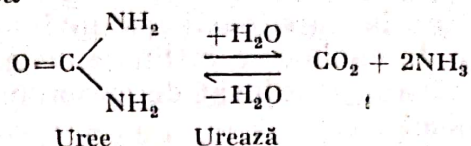
Alți produși intermediari labili enzimă-substrat care se formează în reacții enzimaticе sînt arătați la descrierea coenzimelor cu structură cunoscută (v. p. 620).

Există indicații că în urma contactului enzimei cu substratul au loc modificări în conformația moleculei enzimei (D. E. Koshland jun., 1959).

În multe reacții enzimaticе, îndeosebi în reacțiile redox apar radicali liberi, identificați cu certitudine prin spectroscopia de rezonanță magnetică electronică (W. A. Waters, 1946; P. V. Afanasiev și A. I. Șulmina, 1957; B. Commoner și colab., 1958; H. S. Mason și colab., 1961).

Sinteze enzimaticе. După cum s-a amintit mai sus enzimele catalizează reacțiile reversibile în ambele direcții. S-a putut demonstra prin

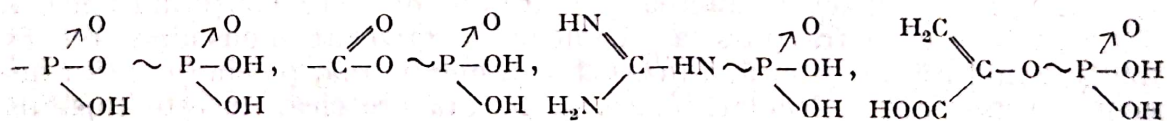
reacții enzimatică reproduse *in vitro*, că reacția poate decurge în sensul sintezei în condiții de deplasare a echilibrului în această direcție. De exemplu reacția enzimatică



care decurge în condiții obișnuite de la stînga spre dreapta, permițînd chiar dozarea ureei prin determinarea cantității de NH_3 eliberat, poate fi dirijată în sensul sintezei ureei din carbonat de amoniu, dacă ureea este mereu îndepărtată din sistem și dacă se respectă anumite condiții de pH (H. D. Kay, 1923 ; J. B. Sumner și G. F. Somers, 1947). În mod analog s-au putut efectua sinteze enzimatică de polipeptide prin deplasări de echilibru (M. Bergmann și H. Fraenkel-Conrat, 1938) și numeroase alte sinteze enzimatică. Chiar în cazul cînd se părea că o reacție enzimatică poate decurge numai în sensul unei degradări, s-a putut obține în condiții speciale de lucru și reacția inversă, de sinteză. Acesta a fost de exemplu cazul hidrolizei enzimatică a zaharozei sub acțiunea invertazei, care a putut fi dirijată în direcția sintezei de zaharoză din D-glucoză și D-fructoză în condiții de mediu anhidru de glicerol (D. J. Sapoșnikov, 1939). *In vivo* sinteza zaharozei are loc cu participarea nu numai a invertazei ci și a unor fosfataze (A. Kursanov, 1941).

Deplasări de echilibru în reacțiile enzimatică, prin îndepărtarea unora din componente din sistemul în echilibru au loc fără îndoială în mod curent *in vivo*.

Pentru procesele enzimatică de sinteză din organisme vii este caracteristică că reacțiile enzimatică producătoare de energie sînt cuplate cu reacții în care se consumă energie. Astfel de reacții, la care participă de obicei mai multe enzime, decurg prin faza intermediară a unor produși bogați în energie, cum sînt în primul rînd combinații ale acidului fosforic de următorul tip



Cu semnul $\sim$ se înseamnă legături bogate în energie, numite legături macroergice. Prin hidroliza combinațiilor acidului fosforic care conțin legături macroergice se eliberează pînă la 12 000 cal/mol (F. Lipmann, 1941 ; O. Meyerhof, 1944). Legături macroergice se întîlnesc și în acetil-coenzima A, $\text{CoAS} \sim \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ (v. p. 644).

Repercusiunile pe care le au manifestările energetice asupra unei reacții în echilibru se deduc din următoarea relație dintre constanta de echilibru K și variația energiei libere a sistemului, ΔF°

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K = -4,58 T \log K.$$

Combinațiile acidului fosforic bogate în energie, arătate mai sus, constituie o verigă de legătură între reacțiile anabolice consumatoare de ener-

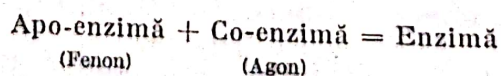
gie și reacțiile catabolice producătoare de energie. De importanță deosebită sînt din acest punct de vedere pentru toate organismele vii anabolismul și catabolismul glucidelor.

Reacții enzimatice la care participă mai multe enzime sau chiar sisteme mai complexe de enzime se întîlnesc și în procesele oxidoreducătoare, unde un rol hotărîtor este jucat de citocromi (v. p. 655) și în multe alte procese metabolice.

CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA STRUCTURII ENZIMELOR

Încă mai de mult, după ce au fost izolate primele enzime din țesuturi vegetale și animale, s-a văzut că ele sînt substanțe de natură coloidă și s-a emis părerea că ele ar fi substanțe proteice, care dispun de grupe de atomi sau de fracțiuni active (A. P. Mathews și T. H. Glenn, 1911 ; R. Willstätter, 1922). Certitudinea cu privire la natura proteică a enzimelor a fost dobîndită atunci cînd s-au obținut enzime în stare cristalină, mai întîi ureaza (J. B. Sumner, 1926), apoi pepsina și tripsina (J. H. Northrop și M. Kunitz, 1932), carboxipeptidaza (L. M. Anson, 1935), xilanaza (M. Inaska și H. Soda, 1956), fosfotransacetilaza (H. U. Bergmeyer și colab., 1961) și multe alte enzime. Se cunosc astăzi mai mult de 50 enzime obținute în stare cristalină după izolare din diferite organe animale sau vegetale. Majoritatea acestora s-au dovedit a avea o structură heteroproteidică. Ureaza amintită mai sus, care a jucat un rol important în elucidarea structurii generale a enzimelor a fost obținută recent în stare cristalină din fasolea Jack cu randament mare (K. Hanabusa, 1961).

Natura heteroproteidică a celor mai multe enzime a fost demonstrată pentru prima dată în mod net în cazul enzimei numită zimază din drojdia de bere. Mai tîrziu s-a găsit că zimaza este un amestec de enzime, la fermentația alcoolică participînd de fapt un sistem întreg de enzime, format din 13 enzime și 7 cofactori diferiți (A. Harden și W. J. Young, 1905). Supunîndu-se dializei extractele de drojdie de bere conținînd zimază, s-a constatat că o fracțiune a enzimelor cu greutate moleculară relativ mică, de natură neproteică, difuzează prin membrană, pe cînd o altă fracțiune cu greutate moleculară mare, de natură proteică, nu este capabilă de a difuza prin membrană. Luate separat cele două fracțiuni s-au dovedit incapabile de a produce fermentație, dar reunite ele au redobîndit activitatea enzimatică. A fost apoi demonstrat că fracțiunea neproteică, corespunzătoare grupării proteice a heteroproteidelor, este de fapt partea activă din molecula enzimei. Această parte a fost numită co-enzimă sau agon, spre deosebire de fracțiunea proteică care servește drept suportul ei, denumită apo-enzimă sau fenon (C. Neuberg și E. v. Euler, 1931)



Structura chimică a agonului multor enzime a putut fi elucidată după cum este arătat mai jos.

Legătura dintre apoenzimă și coenzimă este în unele cazuri puternică, ca de exemplu la heminenzime, în altele mai slabă, ca de exemplu la piridinenzime sau intermediară, ca de exemplu la fermentul galben. Coenzimele mai slab legate se pot separa de apoenzimă prin dializă sau ultracentrifugare, în celelalte cazuri este nevoie de intervenția unor agenți chimici.

Din comportările față de substrat și față de activatori și inhibitori s-a putut deduce rolul mai exact jucat de apoenzimă și coenzimă.

Coenzima este aceea care este răspunzătoare în primul rând pentru acțiunea catalitică a enzimei și determină mecanismul acțiunii. Cîteodată funcția coenzimei este relativ simplă, constînd de exemplu în cazul unor redoxaze, într-un transfer de electroni, datorită existenței în coenzimă a unor ioni metalici cu sarcină variabilă. În alte cazuri, ca de exemplu al unor coenzime de natură piridin-nucleotidică, funcția constă în acceptare și cedare reversibilă de hidrogen. Mecanismul de funcționare a coenzimei poate fi însă mai complicat, ca de exemplu în cazul reacțiilor de transaminare catalizate de coenzima piridoxalfosfat. La descrierea coenzimelor cu structură chimică cunoscută (v. p. 620) sînt arătate principiile mecanismelor după care acționează.

Termenul de coenzimă se aplică în enzimologia modernă și acelor substanțe care nu sînt fixate obligator de un suport proteic, dar care manifestă acțiune catalitică în procese ciclice, multienzimatice, în care ele sînt regenerate mereu. Acesta este de exemplu cazul unor nucleotide. Regenerarea lor în procesele enzimatice ciclice se face tot prin reacții enzimatice, în care aceste „coenzime” constituie atunci substratul. Asemenea „coenzime” sînt deci active numai atunci cînd sînt prezente enzimele necesare regenerării lor.

Apoenzima servește nu numai de suport pentru coenzimă, ci influențează puternic activitatea catalitică a coenzimei. După cum s-a arătat mai sus la separarea zimazei în apo- și coenzimă, activitatea catalitică a coenzimei este condiționată de legătura ei cu apoenzima sau este în alte cazuri mult scăzută atunci cînd este separată de apoenzimă. Se constată că acțiunea catalitică generală a unei enzime este determinată de coenzimă, dar specificitatea de substrat și probabil și alte specificități sînt determinate cel puțin în parte de apoenzimă. Astfel de exemplu piridin-nucleotidele, care constituie coenzima unor importante enzime transmițătoare de hidrogen, pot fi combinate cu mai multe proteide diferite; în fiecare din aceste combinații gruparea prostetică prezintă o altă specificitate (G. Warburg și W. Christian, 1936).

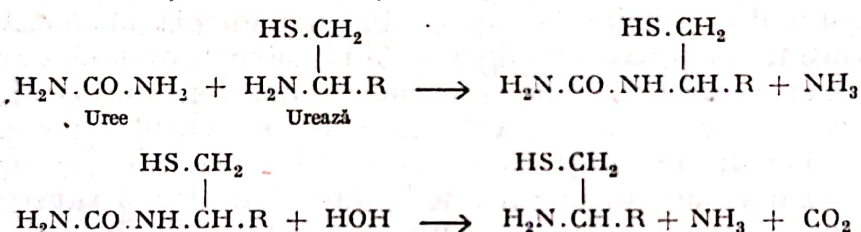
Natura exactă a interacțiunii dintre apoenzimă și coenzimă nu este elucidată, dar în legătură cu aceasta trebuie amintit că moleculele proteice sînt capabile să transfere intramolecular, cu o cheltuială mică de energie, electroni și poate și protoni de-a lungul unei porțiuni întinse a moleculei (G. Scheibe, 1937, 1943; F. Möglich și R. Rompe, 1943; P. Fröhlich și H. Mischung, 1944; Th. Förster, 1946; A. Szent-Györgyi, 1947). Cercetări ulterioare au dovedit că apoenzima reprezintă de fapt în stare nativă un excepțional transmițător de energie și de efecte activante (W. Langenbeck, 1954).

Este posibil ca apoenzima să fie constituită la unele enzime dintr-un amestec de proteide la care să se asocieze și alte substanțe de natură coloidă. Specificitatea ar avea în acest caz sediul într-o anumită fracțiune proteică, conform unei ipoteze emise cu câteva decenii în urmă (R. Willstätter și M. Rohdewald, 1932).

Structura heteroproteidică pare să nu fie caracteristică pentru toate enzimele. Unele enzime se prezintă în stare pură ca holoproteide. Acțiunea catalitică se datorește în aceste cazuri unor grupări funcționale, cum este de exemplu gruparea —SH, așezate în anumite locuri la suprafața macro-moleculei.

Grupările tiolice joacă un rol important nu numai prin faptul că intră, datorită reactivității lor, în contact cu substratul, ci și prin aceea că contribuie la crearea și menținerea structurii tridimensionale a enzimelor (I. M. Torcinski, 1961).

Grupările tiolice exercită de multe ori o acțiune de activare a altor grupări din molecula enzimei. De exemplu se admite că în cazul ureazei grupările —SH activează grupările —NH₂ apropiate, hidroliza enzimatică a ureei putînd fi reprezentată după cum urmează (Th. Bersin și H. Köster, 1935; K. J. Leidler și J. P. Hoare, 1950)



Grupările —SH pot fi identificate cu o serie întreagă de reactivi specifici, ca de exemplu CuCl₂, HgCl₂, AgNO₃, p-mercuribenzoat, dinitrofluorbenzen etc., dintre care unii produc o inactivare totală sau parțială a enzimei, iar alții nu au efect de inactivare (L. Noda și colab., 1961). Blocarea grupărilor tiolice de către reactivii specifici determină de multe ori modificări în structura sterică a enzimei. Dacă aceste modificări nu sînt prea profunde, enzima redobîndește în contact cu substratul structura sterică inițială (G. Szabolesi și E. Biszku, 1961). Gruparea hidroxilică a resturilor de serină joacă de asemenea un rol important în mecanismul de acțiune a unor enzime (J. A. Cohen și colab., 1959, 1961). Există astfel anumite centre sau zone active în moleculă, dovedite între altele prin faptul că se pot elimina din lanțul polipeptidic anumite porțiuni fără ca enzima să-și piardă activitatea. La identificarea centrelor active se folosesc de multe ori inhibitori, cum este de exemplu, diizopropil-fluorfosfatul (DIFP). Acesta se fixează cu degajare de HF la centrul activ al enzimei, formînd un compus cristalin. Prin hidroliza treptată a compusului, sau folosind DIFP marcat, se pot obține informații asupra locului unde se găsesc centrele active.

Se cunosc cazuri cînd enzime care manifestă aceeași acțiune catalitică, dar care sînt de origine diferită, se comportă diferit față de DIFP. Astfel, din mediile de cultură de *Streptomyces griseus* a fost izolată o enzimă proteolitică care nu este inhibată, spre deosebire de alte enzime proteolitice, de către DIFP (M. Nomoto și Y. Narahaschi, 1961).

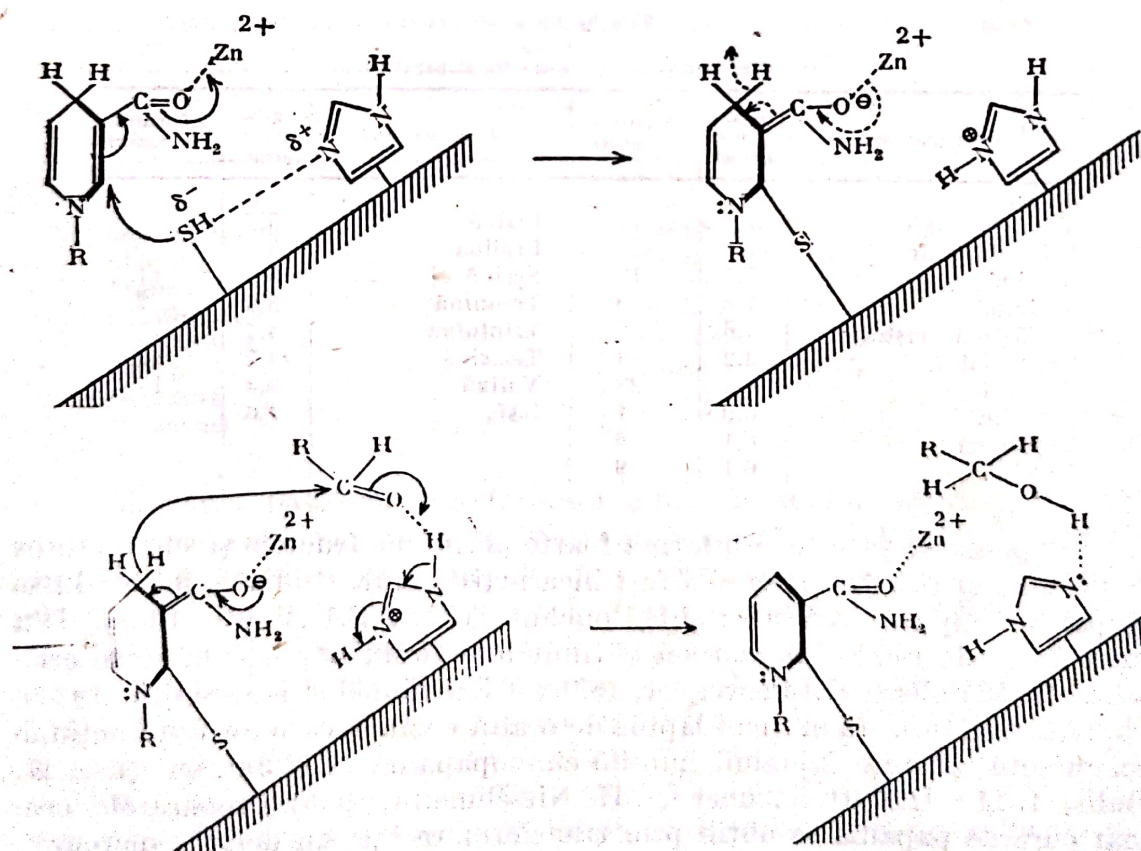
În cazul ribonucleazei s-a demonstrat importanța anumitor resturi de aminoacizi din molecula enzimei pentru acțiunea catalitică desfășurată (C.B. Anfinsen, 1956; F.M. Richards și P.J. Vithayathil, 1959/60).

Centrele active ale esterazelor și proteazelor par a fi resturile de serină și histidină (L. Weil și colab., 1951; N. K. Schaffer și colab., 1958; M. A. Marini și G.P. Hess, 1959).

În timpul din urmă s-a putut stabili parțial sau total secvența aminoacizilor în molecula unor enzime. În cazul ribonucleazei se cunoaște în întregime secvența aminoacizilor și localizarea centrelor active formate din grupări tiolice respectiv disulfidice (C.H.W. Hirs și colab., 1960; D.H. Spackman și colab., 1960).

Multe enzime conțin metale. Oiteodată metalul face parte integrantă din structura coenzimei și determină acțiunea catalitică a enzimei. Se vorbește în acest caz de adevărate metaloenzime. De cele mai multe ori atât metaloenzimele cât și celelalte enzime conțin *in vivo* ioni metalici, care au rolul de activatori (B.L. Valee, 1960; B.G. Malmström, 1961). Mercaptida de zinc face parte din centrele active ale carboxipeptidazei A (J.E. Coleman și colab., 1961).

Ca exemplu de participare simultană a grupărilor tiolice și a ionilor de zinc în acțiunea unei enzime poate fi dată reacția de hidrogenare a unei aldehide de către alcool-dehidrogenază, care poate fi reprezentată după B. R. Rabin și E. P. Whiteland (1962) precum urmează:



Cercetările moderne au demonstrat din ce în ce mai pregnant marea importanță pe care o are configurația sterică a enzimelor pentru activitatea lor (Ch.B.Anfinsen, 1961).

ENZIME DE ORIGINE VEGETALĂ CU STRUCTURĂ CUNOSCUTĂ

Se cunoaște astăzi structura multor coenzime, care constituie gruparea prostetică activă a unor enzime de natură heteroproteidică. Mai puțin bine cunoscută este natura și secvența aminoacizilor din apoenzime și din enzimele care nu dispun de apoenzimă sau a căror apoenzimă nu este cunoscută.

ENZIME DE NATURĂ HOLOPROTEIDICĂ CU STRUCTURĂ CUNOSCUTĂ

Pînă în prezent a putut fi lămurită mai exact compoziția unei singure enzime de natură holoproteidică, izolată din organe vegetale și anume a papainei, care face parte din grupa de enzime denumite proteinaze.

Tabela 69

Conținutul în resturi de aminoacizi al papainei

Rest de aminoacid	g la 100 g papaină	Numărul de resturi	Rest de aminoacid	g la 100 g papaină	Numărul de resturi
Acid asparagic	11,3	17	Lisină	5,7	8
Acid glutamic	12,4	17	Prolină	5,1	9
Alanină	5,7	13	Serină	5,9	11
Arginină	7,8	9	Treonină	3,9	7
1/2 Cistină + cisteină	4,6	6	Triptofan	4,7	5
Fenilalanină	3,2	4	Tirosină	14,7	17
Glicocol	8,4	23	Valină	8,4	15
Histidină	0,9	1	NH ₃	1,6	
Izoleucină	6,1	9			
Leucină	6,1	9			

Papaina se găsește sub formă foarte activă în fructele și sucul lăptos de *Carica papaya*. Acțiunea ei a fost încă mai de mult studiată, folosindu-se preparate impure (A.Wurtz și E.Bouchut, 1877; S.H.Vines, 1902). Din suc lăptos de *Carica papaya* s-a obținut mai târziu papaină în stare cristalină (A.K.Balls și H.Lineweaver, 1939; J.R.Kimmel și E.L.Smith, 1954). Papaina este însoțită în suc lăptos de o altă enzimă, care exercită acțiune coagulantă asupra laptelui, numită chimopapaină (E.F.Jansen și A.K.Balls, 1941; H.Mattenheimer și Hs.Nitschmann, 1955). Preparatele cele mai pure de papaină se obțin prin transformare într-un derivat mercuric,

care conține la 2 molecule de enzimă 1 atom Hg și care poate fi separat la pH 8 în două componente cu greutatea moleculară diferite.

Papaina se comportă ca o prolamina (v. p. 299), fiind solubilă în alcool 70%. S-a găsit că activitatea hidrolitică a papainei cristalizate este optimă într-un interval mai larg de pH, între 5,0 și 8,0 (R.B. Johnston și colab., 1950; J.S. Fruton și colab., 1951; J.R. Kimmel și E.L. Smith, 1954).

Determinările de greutatea moleculară ale diferitelor preparate de papaină au dat valori între 20 300 și 27 000.

S-au executat determinări cantitative privind conținutul în aminoacizi al papainei și raportând la greutatea moleculară de 20 300, s-a putut calcula numărul de resturi de aminoacizi din moleculă, arătat în tabela 69 (E.L. Smith și colab., 1954).

Cercetări mai recente cu privire la aminoacizii din papaină, în care s-au aplicat hidroliza acidă și hidroliza enzimatică, folosindu-se analizatorul automat pentru aminoacizi au dus la rezultatele arătate în tabela 70 (R. L. Hill și colab., 1961). Din aceste cercetări rezultă că molecula de papaină este formată din 187 resturi de aminoacizi, greutatea moleculară calculată fiind de 21 000.

Tabela 70

Conținutul de resturi în aminoacizi al papainei găsit prin folosirea analizatorului automat pentru aminoacizi

Rest de aminoacid	Numărul de resturi	Rest de aminoacid	Numărul de resturi
Acid asparagic	17	Leucină	10
Acid glutamic	17	Lisină	9
Alanină	13	Prolină	9
Arginină	10	Serină	11
1/2 Cistină	8	Treonină	7
Fenilalanină	4	Triptofan	5
Glicocol	23	Tirosină	17
Histidină	2	Valină	15
Izoleucină	10		

Molecula papainei este formată dintr-un singur lanț polipeptidic.

Se cunoaște parțial și secvența aminoacizilor în lanțul polipeptidic, probabil neramificat, al moleculei de papaină și este de așteptat ca în curând să fie cunoscută secvența în întreaga moleculă. Capătul N-terminal al moleculei conține resturi de aminoacizi în următoarea secvență: H₂N-izoleucină-prolină-acid glutamic-serină-acid asparagic-valină-serină... etc. Prin utilizarea unor procedee cromatografice s-a reușit separarea unor fragmente de papaină, în care este localizată activitatea și specificitatea întregii molecule (R.L. Hill și E.L. Smith, 1960). Aceasta dovedește că activitatea catalitică specifică a papainei se datorește unor zone restrânse din enzimă.

Zonele active sînt constituite din 75—80 resturi de aminoacizi, care se găsesc în cantitățile arătate în tabela 71.

Tabela 71

Conținutul în resturi de aminoacizi al fragmentelor active din molecula papainei

Rest de aminoacid	Numărul de resturi	Rest de aminoacid	Numărul de resturi
Acid asparagic	6	Leucină	5
Acid glutamic	7	Lisină	4
Alanină	5	Prolină	6
Arginină	4	Serină	5
1/2 Cistină	3	Treonină	3
Fenilalanină	2	Triptofan	2
Glicocol	10	Tirosină	4
Histidină	1	Valină	5
Izoleucină	4		

Un rol important în acțiunea zonelor active revine unor grupări tiolice și carboxilice. În urma oxidării grupării—SH cu formare de punți disulfidice—S—S—, activitatea enzimei scade foarte mult (E. L. Smith și colab., 1954, 1956, 1960/61 ; A.N. Glazer, 1961). Molecula de papaină conține 1,22% sulf, ceea ce corespunde la 8 atomi de sulf.

Enzime cu proprietăți, acțiune și probabil structură foarte asemănătoare cu cele ale papainei au fost izolate și din alte plante superioare. Astfel de enzime sînt bromelina din *Ananas sativus* (R. Willstätter și colab., 1926/27), ficina din sucule lăptos de *Ficus carica* (A. Walti, 1938) și pinguinina din sucule lăptos de *Asclepias speciosa* și *Bromelia pinguin* (T. Winnick, 1939/40 ; D.C. Carpenter și F.E. Lovelace, 1943), mexicanina din *Pileus mexicanus*, tabernamontanina din *Tabernamontana grandiflora*, euforbina din *Euphorbia* sp. etc.

S-au găsit enzime de tipul papainei și în numeroase microorganisme, de exemplu în drojdie (R. Willstätter și W. Grassmann, 1926), *Aspergillus oryzae* (W.G. Crewter și F.G. Lennox, 1950), *Bacillus subtilis* (A.V. Güntelberg și M. Ottesen, 1952), *Clostridium histolyticum* (J.D. Ogle și A.A. Tytell, 1953) etc.

Proteinazele din plante sînt de multe ori însoțite de peptidaze.

S-a constatat în timpul din urmă că enzime de aceeași origine care exercită aceeași acțiune, pot fi constituite din molecule proteice foarte apropiate ca dimensiuni și constituție, dar totuși diferențiabile ; se vorbește în acest caz de „izoenzime” sau de „forme multiple” ale unei enzime. Pe de altă parte există enzime de origine diferită, deosebite prin structura lor chimică, care manifestă totuși aceeași acțiune catalitică ; pentru aceste cazuri s-a propus denumirea de enzime „izodinamice”, „homotrope” sau „diferente” (Th. Wieland și G. Pfeleiderer, 1962). Un exemplu de acest fel de enzime îl constituie α -amilazele izolate din *Aspergillus oryzae*, *Bacillus subtilis*, pancreas de porc și saliva de om, care prezintă toate aceeași greutate moleculară de 50 000, același conținut de ioni de Ca și exercită aceeași acțiune,

dar se diferențiază net între ele prin compoziția în aminoacizi, după cum rezultă din tabela 72 (după E.A.Stein și colab., 1960).

Tabela 72

Conținutul în resturi de aminoacizi al α -amilazel de origine diferită

Rest de aminoacid	α -Amilază din			
	<i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	Pancreas de porc	Salivă de om
Acid asparagic	174	197	180	210
Acid glutamic				
Alanină	66	60	77	50
Arginină	17	35	33	50
Cisteină	17	—	19	36
Fenilalanină	25	37	61	44
Glicocol	75	80	89	91
Histidină	12	25	25	21
Izoleucină	48	35	—	44
Leucină	58	47	88	44
Lisină	33	51	34	43
Metionină	14	10	14	16
Prolină	37	29	31	31
Serină	58	49	39	74
Tirosină	60	49	29	30
Treonină	71	47	33	38
Valină	52	51	67	59
Total	836	833	852	916

Se mai cunoaște compoziția în aminoacizi a unor enzime izolate din organe animale, dar care se găsesc și în plante și despre care se poate presupune că au o constituție asemănătoare cu enzimele din organisme animale. Astfel s-a găsit că molecula **desoxiribonucleazei**, cu greutatea moleculară de 63 000, este formată din aproximativ 540 resturi de aminoacizi, numărul de resturi participante fiind cel arătat în tabela 73 (G.Gehrsnann și S.Okada, 1957).

Tabela 73

Resturile de aminoacizi din molecula desoxiribonucleazei

Rest de aminoacid	Numărul de resturi	Rest de aminoacid	Numărul de resturi
Acid asparagic	65	Leucină	41
Acid glutamic	43	Lisină	33
Alanină	35	Metionină	12
Arginină	28	Prolină	19
1/2 Cistină + cisteină	3	Serină	42
Fenilalanină	20	Tirosină	29
Glicocol	36	Treonină	36
Histidină	22	Triptofan	5
Izoleucină	21		

În cazul ribonucleazei izolată din pancreasul de bovină se cunoaște nu numai natura, ci și secvența celor 124 resturi de aminoacizi din moleculă. Capătul N-terminal al lanțului polipeptidic conține resturi în următoarea secvență: lisină-acid glutamic-treonină-alanină-alanină-alanină-lisină-etc., iar începînd de la capătul C terminal secvența este: valină-serină-alanină-acid asparagic-fenilalanină-histidină-valină-etc. În stare activă molecula ribonucleazei este răsucită, structura ei putînd fi redată schematic bidimensional după cum este arătat în figura 24 (după C.B.Anfinsen și colab., 1956 și W.H.Stein și colab., 1960).

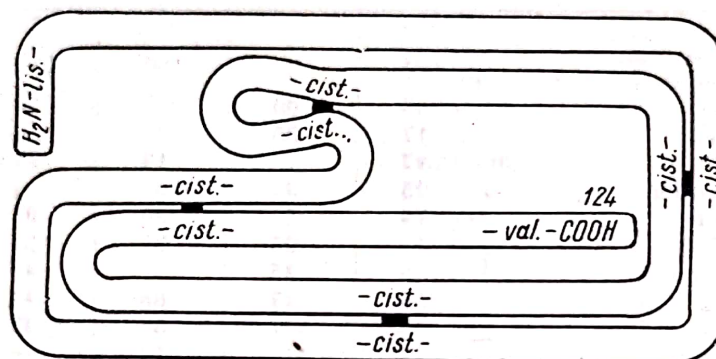


Fig. 24. — Schema moleculei de ribonuclează.

S-a stabilit că în lanțul polipeptidic al ribonucleazei se repetă de mai multe ori unele di- și tripeptide (F. Šorm, 1961).

La stabilitatea acestei structuri contribuie cele patru legături disulfidice indicate în figură. Pentru activitatea enzimei par a fi importante unele din primele 20 de resturi de aminoacizi ale capătului N-terminal, cât și resturile de acid asparagic din poziția 121 din interiorul lanțului polipeptidic (P.J.Vithayathil și F.M.Richards, 1960). Preparate sintetice formate din 13 resturi de aminoacizi cu aceeași secvență ca în capătul N-terminal al ribonucleazei manifestă 70% din activitatea enzimei. Înlănțuirea resturilor de aminoacizi constituie astfel o macromoleculă specific organizată, care își pierde acest caracter și prin aceasta activitatea, atunci cînd în anumite condiții experimentale trece din formă răsucită în formă liniară.

Este interesant de semnalat că a fost obținută ribonuclează deuterată în stare cristalină (J.Ballo și D.Harker, 1961).

În cazul altor enzime de natură holoproteidică nu se cunoaște pînă în prezent decît cel mult parțial natura și secvența resturilor de aminoacizi.

ENZIME DE NATURĂ HETEROPROTEIDICĂ. COENZIME ȘI VITAMINE CU STRUCTURĂ CUNOSCUTĂ

Se cunoaște astăzi structura multor substanțe care constituie sub formă de coenzime partea activă a unor enzime. Biochimia modernă a arătat că numeroase dintre substanțele cunoscute sub numele de vitamine îndeplinesc funcția de coenzime sau sînt fragmente sau substanțe structural îndeaproape înrudite cu coenzimele. Acțiunea vitaminelor în organismele vii se datorește în cea mai mare parte funcției lor de coenzime. Pentru

aceste motive în fitochimie vitaminele se încadrează cel mai bine în grupa enzimelor.

Încă în a doua jumătate a secolului trecut s-a observat că în materii vegetale care servesc omului drept hrană se găsesc în cantitate foarte mică anumite substanțe, cu structură atunci încă necunoscută, care ar fi necesare bunei funcționări a organismului omenesc (N.I. Lunin, 1880). Astfel de substanțe au fost numite mai târziu vitamine, deoarece prima substanță din această grupă izolată din tărițe de orez, a fost presupusă a fi o amină necesară vieții animale (C. Funk, 1912).

În biochimia medicală, care studiază rolul vitaminelor în alimentația omului și a animalelor, vitaminele se clasifică, după cum sînt solubile în lipide (grăsimi) sau în apă, în vitamine liposolubile și hidrosolubile. Ambele grupe cuprind substanțe de structură foarte variată.

Vitaminele se înseamnă cu litere mari ale alfabetului și prin denumiri speciale sau corespunzătoare formulei chimice. În unele cazuri acțiunea fiziologică a unor substanțe propuse a fi încadrate în grupa vitaminelor este insuficient lămurită.

Clasificarea principalelor vitamine în liposolubile și hidrosolubile este redată în cele ce urmează :

Principalele vitamine liposolubile și hidrosolubile

Vitamine liposolubile	Vitamine hidrosolubile
A (A ₂) — Axeroftol, antixeroftalmică	B ₁ — Tiamină, antineuritică
D ₂ (D ₃) — Calciferol, antirahitică	B ₂ — Riboflavină, factor de creștere
E — Tocoferol, antisterilității	B ₆ — Piridoxină, adermină
K — Filochinonă, antihemoragică	B ₁₂ — Cobamidă, antianemică
F — Acizi grași nesaturați	C — Acid ascorbic, antiscorbutică
	H — Biotină, bios II
	H' — Acid p-aminobenzoic
	P — Citrină, vit. permeabilității
	B _c — Acid folic
	— Acid pantotenic
	— Mezoinozitol, bios I
	— Niacină, factor PP, antipelagrosă

Cu excepția vitaminelor C și P, celelalte vitamine hidrosolubile fac parte din așa-numitul complex de vitamine B.

Unele vitamine, ca A, B₁ și B₂ nu suferă alterări la o încălzire pînă la temperatura de fierbere a apei, fiind considerate ca termorezistente, altele sînt puțin sau foarte puțin rezistente la încălzire, ca de exemplu vitamina C și vitaminele D. Rezistență diferită se observă și față de oxigenul atmosferic.

Unele substanțe din plante manifestă proprietăți de vitamine abia în urma unor transformări la care sînt supuse în organismul animal, ele sînt numite provitamine.

Vitaminele se găsesc în toate organele plantelor, mai bogate fiind fructele și frunzele. Numeroase vitamine din complexul de vitamine B au fost găsite și în algele brune și roșii (A. E. Teeri și R. E. Bieber, 1960). Alga *Chondrus crespus* este o sursă bună pentru niacină și acid pantotenic

și relativ bună pentru riboflavină și acid folic. Conținutul în tiamină este comparabil cu cel al multor fructe și legume.

Carența în vitamine, adică lipsa sau cantități insuficiente de vitamine în hrana omului și a animalelor, se manifestă prin diferite tulburări metabolice mai mult sau mai puțin grave, numite avitaminoze. Există deosebiri mari în necesitatea zilnică a omului și a animalelor în diferitele vitamine. Astfel necesitatea omului adult în vitamină B₁₂ este de 0,001 mg, iar în vitamină C de 50–100 mg zilnic. Dozele de vitamină se exprimă de multe ori în unități internaționale, UI, a căror valoare este diferită, de exemplu în cazul vitaminei A 1 UI = 0,6 μg β-carotină, pentru vitamina D₂ 1 UI = 0,025 μg substanță cristalizată etc.

Se cunosc compuși inactivi, cu structura apropiată de aceea a diferitelor vitamine, care anihilează acțiunea acestora. Astfel de substanțe, numite antivitamine, sînt importante pentru terapeutică.

Participarea unor vitamine sub formă de coenzime la reacții enzimice este în unele cazuri mai de mult cunoscută, în altele, ca de exemplu în cazul vitaminei B₁₂, a fost dovedită abia în timpul din urmă.

Se constată că numeroase microorganisme au de asemenea nevoie pentru buna lor dezvoltare de cantități mici din anumite substanțe, numite în general factori de creștere.

În afară de funcția coenzimatică, vitaminele joacă un rol încă puțin precizat în fecundația plantelor (K. E. Ovcearov, 1954). Din acest punct de vedere interesează prezența unor vitamine în polen. Conținutul în unele vitamine al polenului diferitelor plante este dat în tabela 74 (după N. Nielsen, 1955).

Tabela 74

Conținutul în vitamine al polenului unor plante, în μg/g și mg/g polen uscat

Vitamina	<i>Zea mays</i>		<i>Alnus glutinosa</i>	<i>Alnus incana</i>	<i>Pinus montana</i>
	1953	1954			
Acid nicotinic, μg	40,7	71,8	82,7	82,3	78,8
Acid pantotenic, μg	14,2	12,7	4,2	5,0	7,8
Biotină, μg	0,52	0,55	0,65	0,69	0,62
Inozitol, mg	30,0	30,0	3,0	3,5	9,0
Piridoxină, μg	5,9	5,5	5,7	6,8	3,1
Riboflavină, μg	5,7	6,2	11,2	12,1	5,6

În polenul altor plante au mai fost găsite tiamină și carotinoide cu funcție de provitamină A.

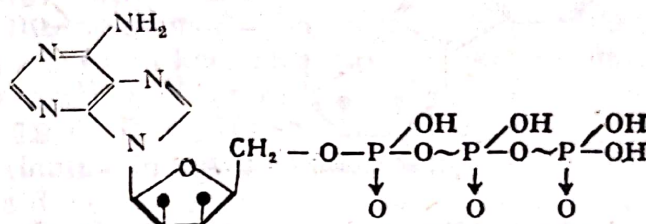
S-au obținut la diferite plante hipervitaminoze experimentale (K. E. Ovcearov, 1957).

COENZIME DE TIP NUCLEOTIDIC ȘI FRAGMENTE CU ACȚIUNE VITAMINICĂ. Printre coenzimele cu structură cunoscută se găsește o grupă relativ mare de substanțe cu structură nucleotidică sau înrudită cu aceasta. Unele din aceste coenzime au structură mai complexă, în sensul că molecula lor conține în afară de unitățile structurale caracteristice nucleotidelor

(v. p. 502), și alți componenți. Unele din unitățile structurale ale acestor coenzime, care apar și libere în plante, sînt substanțe cu acțiune vitaminică.

Acidul adenozin-5'-trifosforic, ATP, a fost izolat mai întîi din țesuturi musculare animale (K. Lohmann, 1929 ; C. H. Fiske și J. Subbarow, 1929).

Deși răspîndit probabil în toate țesuturile vegetale, ATP a fost identificat sau determinat pînă în prezent numai în relativ puține organe ale plantelor. A fost găsit ATP în mugurii de *Phaseolus mungo* și în plan-



Acid adenozin-5'-trifosforic

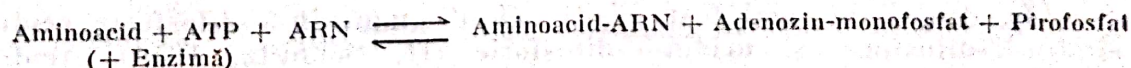
tulele de *Phaseolus aureus*, unde concentrația în ATP se triplează în primele zile după încolțire (H. G. Albaum, 1952). ATP a mai fost găsit în semințele de cereale încolțite (F. Gube, 1956) și în boabele de mazăre și fasole, în cantitate de 5–40 mg % din substanța uscată (K. Šebesta și F. Šorm, 1956). Prezența ATP a fost semnalată și în microorganisme (G. A. Page și W. W. Umbreit, 1943 ; D. A. Kita și W. H. Peterson, 1953) și în alge verzi (L. Schwink, 1956).

Alcaliile diluate hidrolizează ATP cu formare de acid adenozin-5'-fosforic și pirofosfat. Prin hidroliza acidă a ATP se obține adenina, D-ribozo-5-fosfat și două molecule de acid fosforic.

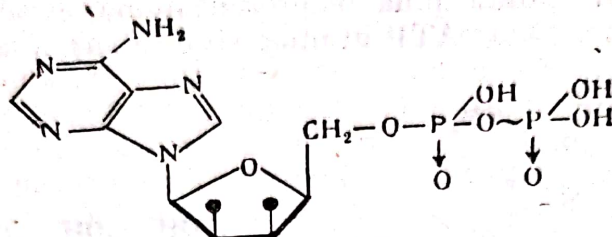
ATP a fost obținut sintetic prin fosforilarea enzimatică (P. Oster și colab., 1938) și chimică a adenozinei (J. Baddiley și colab., 1948), cit și prin sinteză totală (K. Tanaka și colab., 1960).

În organismele vii ATP îndeplinește rolul unei coenzime care transferă resturile de acid fosforic și care înmagazinează, sub formă de legături macroergice, energie care poate fi folosită în numeroase reacții endergonice. În afară de aceasta ATP pare să îndeplinească și alte funcții fiziologice, ca de exemplu de activare a grupărilor carboxilice ale aminoacizilor, intervenind astfel în biosinteza polipeptidelor (M. B. Hoagland și colab., 1955/56) și în biosinteza proteidelor din cloroplaste (N. M. Sisakian și K. L. Gladilin, 1962).

De foarte multe ori acțiunea ATP-ului este cuplată cu acțiunea altor enzime, după cum este arătat la descrierea altor coenzime. Un alt exemplu îl constituie participarea ATP, împreună cu o enzimă specifică, la încorporarea aminoacizilor în acizii ribonucleici, ARN, participare care are loc conform următoarei reacții (F. Lipmann și colab., 1959 ; G. D. Novelli, 1960 ; H. G. Boman și I. Svensson, 1961)



Acidul adenzin-5'-difosforic, ADP, $[\alpha]_D^{25} -25,7^\circ$, obținut mai întâi din acid adenzin-5'-trifosforic (K. Lohmann, 1935) și prin degradarea codehidrazei I (H. v. Euler și colab., 1937), a fost găsit mai târziu în drojdia de bere (E. Cabib și colab., 1953; H. Schmitz, 1954) și a fost obținut și prin sinteză (J. Baddiley și colab., 1948).



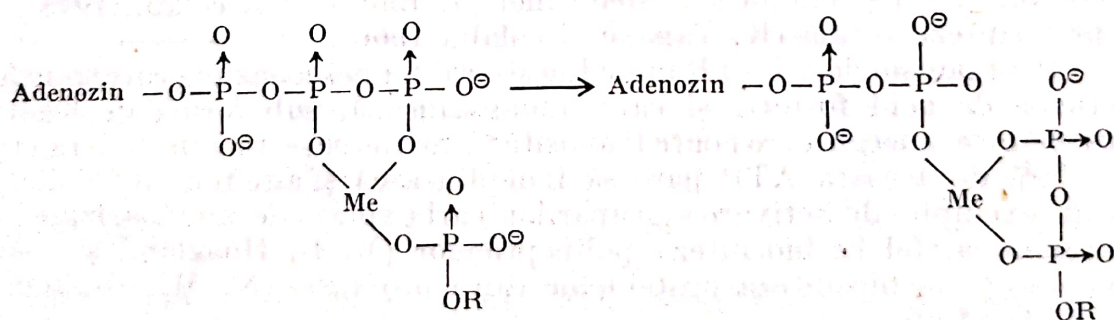
Acid adenzin-5'-difosforic

Acizii hidrolizează ADP ușor în adenină, D-riboză-5-fosfat și acid fosforic. ADP formează cu acridina o sare cristalină (Th. Wagner-Jauregg, 1936).

În mitocondrii de *Phaseolus aureus* a fost găsită enzima miokinaza care transformă 2 mol ADP în 1 mol acid adenilic și 1 mol ATP, de unde s-a tras concluzia că în mitocondrii ar exista ADP (J. Bonner și A. Millerd, 1953).

Din cartofi a fost izolată o enzimă care scindează ADP în acid adenzin-monofosforic, și acid fosforic; enzima este activată de ioni Ca^{2+} (J. Raaflaub, 1956).

În prezența unor ioni de metal s-a obținut, la temperatura camerei și la pH 9, ADP și pirofosfat, din ATP și fosfat anorganic, conform următorului mecanism (J. M. Loewenstein, 1958)



În microorganisme și în unele organe vegetale au fost găsite și alte purinnucleotide polifosforice.

Acidul guanozin-5'-trifosforic, acidul citidin-5'-trifosforic și acidul uridin-5'-trifosforic au fost identificați în drojdii și în *Penicillium chrysogenum* (S. H. Lipton și colab., 1953; G. W. Kenner și colab., 1954; A. Ballio și colab., 1956).

În drojdii au mai fost găsiți acidul guanozin-5'-difosforic, acidul citidin-5'-difosforic și uridin-5'-difosforic (H. Schmitz, 1954). Acidul

adenozin- și uridin-5'-difosforic au fost identificați și în *Penicillium chrysogenum* (A. Ballio și colab., 1956).

Aceste purin-difosfonucleotide sint ca și ATP transmitători de resturi de acid fosforic și de energie și intervin probabil ca activatori în biosinteza polipeptidelor (R. H. Mc Cluer și colab., 1955; E. B. Keller și P. C. Zamecnik, 1956; J. T. Park și J. L. Strominger, 1957).

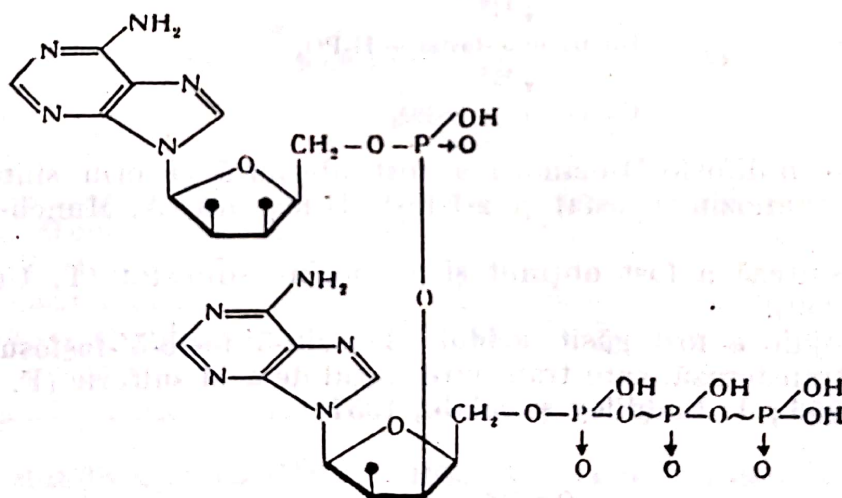
În latexul de *Hevea brasiliensis* au fost identificați ATP, acidul citidintrifosforic, acidul citidindifosforic și acidul uridindifosforic (A. I. Mc Mullen, 1960).

Hipoxantina (v. p. 487) îndeplinește funcția de coenzimă a unei sulfit-oxidaze (J. Fridovich și P. Handler, 1955) și a unei dehidraze, care transformă acidul stearic în acid oleic și introduce dubla legătură la C₉₋₁₀ și în catena altor acizi grași saturați superiori (A. Jacob, 1956; J. A. De Moss și colab., 1956; R. G. Hansen și E. Hagemann, 1956).

Adenozil-metionina îndeplinește în plantele superioare și în microorganisme rolul de donor de grupare metil (S. H. Mudd, 1960).

În preparate impure de ATP a fost găsit acidul adenozin-5'-tetrafosforic (D. H. Marrion, 1954).

Acidul diadenozin-tetrafosforic, $[\alpha]_{5446}^{20} - 39,2^\circ$ (H₂SO₄n), izolat din drojdie de bere proaspătă (W. Kiessling și O. Meyerhof, 1938) și din



Acid diadenozin-tetrafosforic

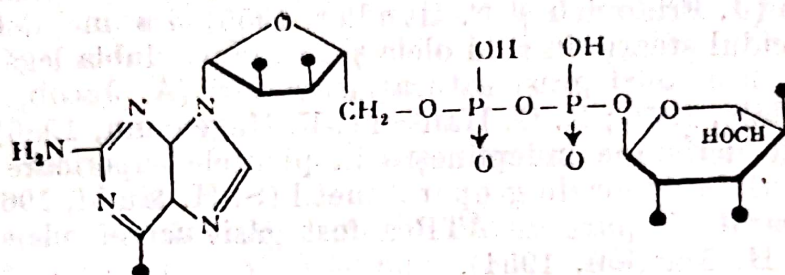
germeni de ovăz, este probabil mult răspândit în plante (H. G. Albaum și M. Ogur, 1947).

Aceste purinnucleotide polifosforice au probabil un rol fiziologic analog cu cel al ATP.

Acizii nucleotid-fosforici pot fi identificați prin cromatografie pe hirtie (R. S. Bandurski și B. Axelrod, 1951; H. G. Albaum, 1952; L. V. Eggleston și R. Hems, 1952) și dozați prin cromatografie pe coloană (H. G. Albaum, 1955) sau prin metodă enzimatică, cu ajutorul unui sistem enzimatic hexokinază-miokinază-desaminază care transformă acizii

nucleotid-fosforici în acid inozinic ce se determină spectrofotometric (H. G. Albaum și R. Lipshitz, 1950). Pentru determinarea ATP a mai fost recomandată o metodă care se bazează pe măsurarea luminescenței unor extracte obținute din muște, luminescență care apare în prezență de ATP (B. L. Strehler și J. R. Totter, 1952).

Din drojdia de bere a fost izolată **guanozin-difosfo-D-manoza** care dă prin hidroliză în etape guanină, D-manoză și acid fosforic (E. Cabib și L. F. Leloir, 1951, 1954; H. G. Pontis, 1957)



Guanozin-difosfo-D-manoză

↓ H⁺

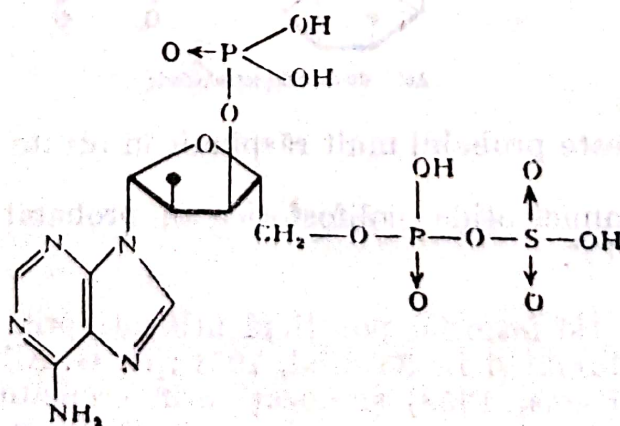
Guanozin-5'-pirofosfat + D-manoză

↓ H⁺Guanozin-5'-fosfat + H₃PO₄↓ H⁺Guanozină + H₃PO₄

Guanozin-difosfo-D-manoza a fost obținută și prin sinteză enzimatică din guanozin-trifosfat și α-1-fosfo-D-manoză (A. Munch-Petersen, 1955).

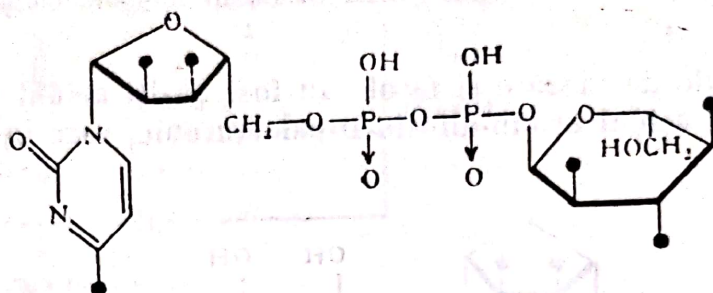
Prin sinteză a fost obținut și guanozin-5'-difosfat (T. Ueda și E. Ohtsuka, 1959).

În drojdie a fost găsit **acidul adenozin-3'-fosfo-5'-fosfosulfuric**, cu funcție de transferază, care transmite restul de acid sulfuric (F. Lipmann și colab., 1956; J. Baddiley și colab., 1957)



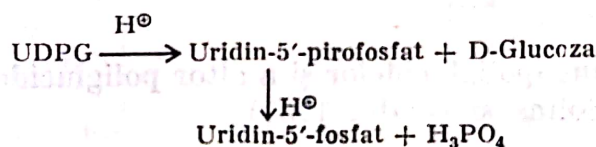
Acid adenozin-3'-fosfo-5'-fosfosulfuric

Uridin-difosfo-D-glucosa, UDPG, a fost descoperită în drojdie (L.F. Leloir și colab., 1949/50) și găsită apoi în germenii de grâu și frunzele verzi ale unor plante, ca de exemplu în cele de sfeclă de zahăr (L. F. Leloir și colab., 1953; J. G. Buchanan și colab., 1953; D.P. Burma și D. C. Mortimer, 1956). A mai fost găsit în floemul de *Heracleum mantegazzianum* (H. Ziegler, 1960)



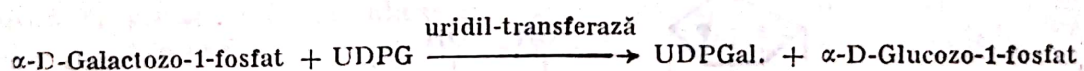
Uridin-difosfo-D-glucoză

Structura UDPG a fost dedusă din rezultatele obținute prin hidroliză. Prin hidroliză acidă menajată se obține uridin-5'-pirofosfat și D-glucoză, iar prin hidroliză acidă mai energică uridin-5'-pirofosfatul este scindat în uridin-5'-fosfat și acid fosforic



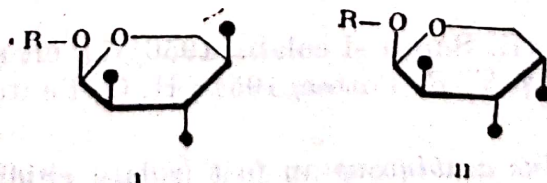
Prin sinteză enzimatică și chimică a putut fi confirmată structura UDPG (A. Munch-Petersen și colab., 1953/1955; E. F. Neufeld și colab., 1957; A. R. Todd și colab., 1954—1956).

S-a găsit mai întâi că UDPG îndeplinește funcție de coenzimă în transformarea D-galactozei în D-glucoză (L. F. Leloir, 1951)



S-a stabilit apoi că UDPG participă și la reacții de transformare a altor monoglucide și la biosinteza unor oligo- și poliglucide (I. Buchanan și colab., 1952/53; L. F. Leloir și colab., 1955; D. P. Burma și D. C. Mortimer, 1956; V. Grinsburg și colab., 1956; H. M. Kalckar, 1957 ș.a.).

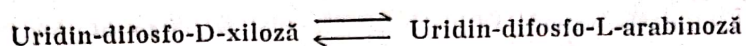
Din plantule de fasole și alte plante au fost izolate uridin-difosfo-D-xiloza (I) și uridin-difosfo-L-arabinoza (II), care se pot obține din uri-



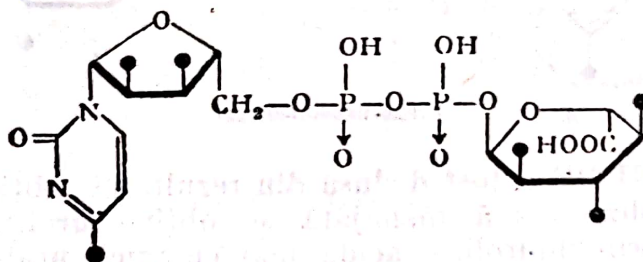
R = uridin-difosfo

dintrifosfat și α -1-fosfo-D-xiloză, respectiv α -1-fosfo-L-arabinoză, în prezență de extracte vegetale (V. Ginsberg și colab., 1956; E. F. Neufeld, 1957).

În plantule există o waldenază care catalizează reacția



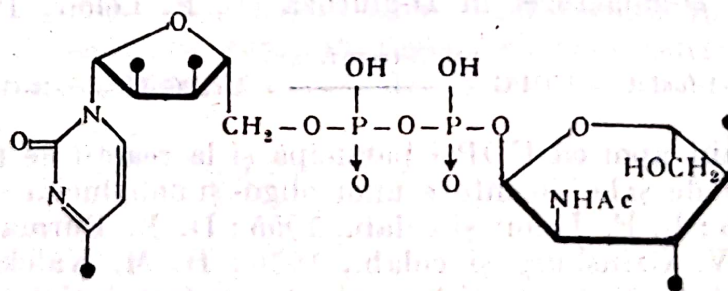
În plantule de mazăre și fasole au fost găsiți acidul uridin-difosfo-D-glucuronic și acidul uridin-difosfo-D-galacturonic, care intervin în bio-



Acid uridin-difosfo-D-glucuronic

sinteza chitinei, mucopoliglucidelor și a altor poliglucide (E. E. B. Smith și colab., 1957; Solms și colab., 1957).

Uridin-difosfo-acetilglucozamina a fost izolată din drojdia de bere (A. C. Paladini și L. F. Leloir; E. Cabib și colab., 1953) și găsită și în

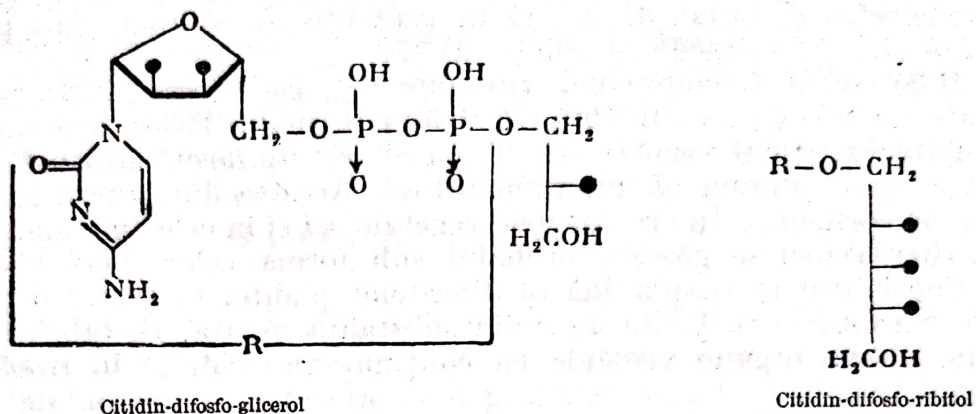


Uridin-difosfo-acetilglucozamină

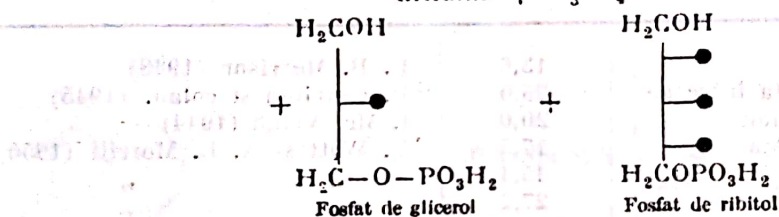
alte microorganisme (E. Smith și colab., 1956/57), cât și în plante superioare (R. B. Hulbert și V. R. Potter, 1954; H. G. Pontes, 1955; J. Solms și colab., 1957).

Din *Lactobacillus arabinosus* au fost izolate citidin-difosfo-glicerolul și citidin-difosfo-ribitolul (J. Baddiley și colab., 1954, 1956). Prin hi-

droliza acestora se obține citidină, acid fosforic și fosfat de glicerol, respectiv fosfat de ribitol

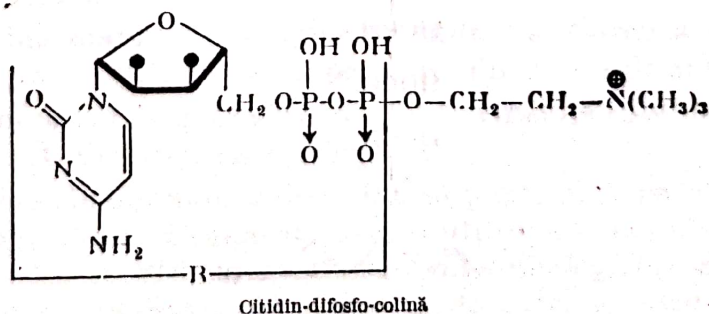


Citidină + H_3PO_4



Structurile citidin-difosfo-glicerolului și -ribitolului au fost confirmate prin sinteză.

Din ficatul animalelor și din drojdie au fost izolate citidin-difosfo-colina și citidin-difosfo-colamina, care participă la biosinteza fosfolipidelor (E. P. Kennedy și S. B. Weiss, 1956; L. Liebermann și colab., 1956)



$\text{R} = \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Citidin-difosfo-colamină

Citidin-difosfo-colina se prezintă ca o pulbere amorfă, higroscopică. Sarea ei de sodiu se obține din etanol 80 % sub formă de plăci.

Citidin-difosfo-colina a fost preparată prin sinteză enzimatică din citidintrifosfat și fosfat de colină în prezență de extracte din țesuturi mamare (E. P. Kennedy și colab., 1957).

Riboflavina (lactoflavina, vitamina B₂), găsită mai întâi în lapte, de unde numele de lactoflavină (R. Kuhn și colab., 1933), este universal răspândită în regnul vegetal atât liberă cât și sub formă de riboflavin-5'-fosfat și de riboflavin-adenin-dinucleotidă. Acestea din urmă îndeplinesc funcții de coenzime. În organismele vegetale, ca și în cele animale, majoritatea riboflavinei se găsește probabil sub forma celor două coenzime.

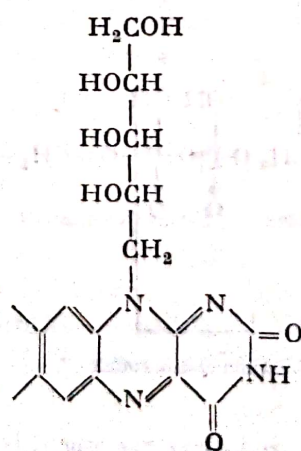
Conținutul în riboflavină al diferitelor plante, respectiv organe de plante, variază între 1–35 μg/g din substanța uscată. În tabela 75 sînt indicate cîteva organe vegetale cu conținut mai ridicat în riboflavină.

Tabela 75

Conținutul în riboflavină al cîtorva organe vegetale în μg/g substanță uscată

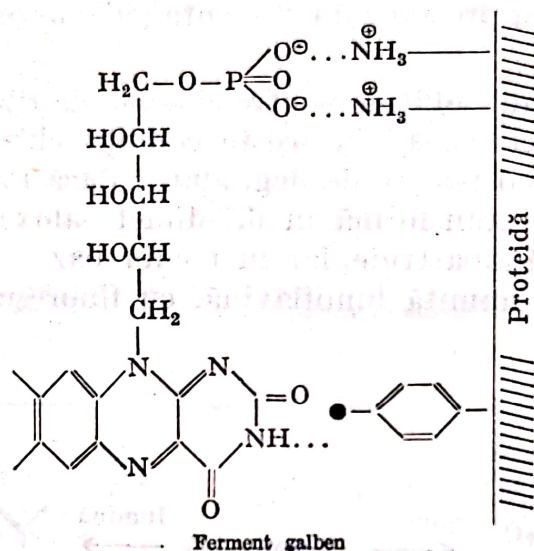
Produsul vegetal	μg/g	Autori
Alfalfa, frunze	13,6	F. B. Morrison (1948)
<i>Curcubita mexicana</i> , planta întreagă	25,0	B. Craviota și colab. (1945)
Ovăz, coleoptile de embrion	20,0	I. Mc. Veigh (1944)
Pătrunjel, frunze și tulpină	17,5	B. Watt și A. L. Morrill (1950)
Salată, frunze	15,4	" "
Sparanghel, plantule	27,2	" "
Tomate, virful frunzelor	30–37	J. Bonner și H. Bonner (1948)

În semințele cerealelor a fost găsită lactoflavină în cantitate de 1,1–1,5 μg/g subst. uscată (J. S. Andrews și colab., 1942). Conținutul în lactoflavină al semințelor sporește în decursul germinației (P. R. Burkholder și I. Mc Veigh, 1945).



Riboflavină

Coenzima fermentului respirator galben (5'-fosfo-riboflavina, PRF, riboflavinofosfat) a fost găsită și izolată mai întâi din drojdie (O. Warburg și W. Christian, 1932) și recunoscută a fi coenzima fermentului galben (H. Theorell, 1934/35). În fermentul galben 5'-fosfo-riboflavina ar fi legată prin restul de acid fosforic și gruparea iminică a nucleului izoaloxazinic de grupări —NH_2 , respectiv de gruparea —OH tirozinică a proteidei care



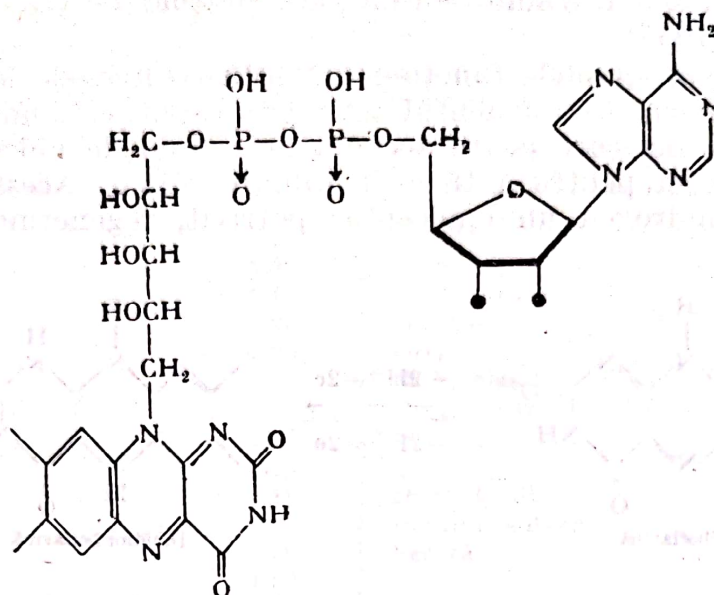
constituie apoenzima, după cum se vede din formula de mai sus (A. P. Nygaard și H. Theorell, 1953/54). 5'-Fosfo-riboflavina se obține din apă sau HCl 0,1 n sub forma unei pulberi cristaline galbene. Fermentul galben, solubil în apă, precipită sub formă de pulbere galbenă, amorfă, la adăugare de sulfat de amoniu. Prin dializă fermentul galben purificat a putut fi separat în 1 mol coenzimă și 1 mol apoenzimă. S-a găsit că greutatea moleculară a proteidei este de 75 000.

Structura 5'-fosfo-riboflavinei a fost confirmată prin sinteză (H. S. Forrest și A. R. Todd, 1950).

Cu toate că există indicații că 5'-fosfo-riboflavina ar constitui agonul multor enzime (F. M. Huennekens, 1956), s-a emis și părerea că 5'-fosfo-riboflavina și fermentul galben ar constitui componenți ai riboflavin-adenin-dinucleotidei, descrisă în continuare, din care ar lua naștere în decursul operațiilor de izolare din țesuturile vegetale sau animale.

Flavin-adenin-dinucleotida, FAD (riboflavin-adenin-dinucleotida, aloxazin-adenin-dinucleotida), izolată mai întâi din rinichii de cal și din drojdie (O. Warburg și W. Christian, 1938) este o combinație a 5'-fosfo-riboflavinei cu acidul adenilic din mușchi. Denumirea de dinucleo-

tidă nu este tocmai corectă, deoarece numai acidul adenilic este o nucleotidă propriu-zisă.



Flavin-adenin-dinucleotidă

În stare pură flavin-adenin-dinucleotida are aspectul unei pulberi albe, amorfe, solubilă în apă. Soluțiile mai puțin pure sînt colorate în roșu slab.

FAD constituie agonul multor enzime numite flavoproteide, cum sînt de exemplu D-aminoacidoxidaza (O. Warburg și W. Christian, 1938) găsită și în *Neurospora* (N. H. Horowitz, 1944), fermentul galben din drojdie (E. Haas și colab., 1938, 1942), xantinoxidaza (E. G. Ball, 1938), diaforazele I și II (F. B. Straub, 1939; S. Rapoport și C. Wagenknecht, 1958) găsite de exemplu în tuberculele de cartofi, în plantule de mazăre și fasole (E. E. Lockhart, 1939) și în polen (K. Okunuki, 1940), fumarathidrogenaza (F. G. Fischer și colab., 1942), glucosoxidaza notatină (D. Klein și E. F. Hartree, 1946), demetilaza (S. Fujii, 1953), D(—)-lacticocrom c-reductaza (A. P. Nygaard, 1960/61) și numeroase alte enzime (F. M. Huennekens, 1956).

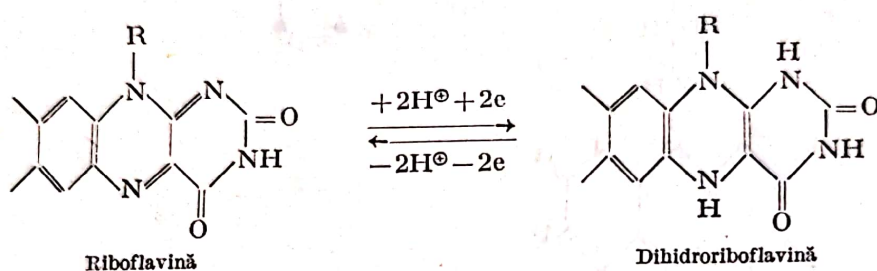
În cantitate mai mare FAD a fost identificată în microorganisme (W. Franke și F. Lorenz, 1939; R. E. J. Spencer și J. E. Powell, 1952) și în frunzele multor plante (F. R. Whatley, 1952). Din 4,5 kg drojdie au fost obținute 15 mg și din 6 kg micel de *Eremothecium ashbyii* s-au obținut 600 mg de FAD (L. G. Whitbey, 1954; T. Mamda și colab., 1955).

FAD a putut fi preparată prin sinteză totală (A. R. Todd și colab., 1952).

Ca și în cazul coenzimei fermentului galben, FAD este fixat de un suport proteic. Legătura FAD-proteidă este mai puternică decît legătura ADP- sau ATP-proteidă. Există indicații că legătura între proteidă și FAD s-ar stabili între gruparea —NH a nucleului izoaloxazinic a FAD și gruparea —OH a unui rest de tirozină din proteidă (H. Theorell și A. P. Nygaard, 1954).

S-a găsit că majoritatea flavoproteidelor conțin metale, ca : Fe, Co și Mo (H. R. Mahler și D.E. Green, 1954). Coenzima succindehidrazei este de asemenea o flavinnucleotidă care conține Fe (E. B. Kearney și T. B. Singer, 1955).

Toate flavoproteidele funcționează prin coenzimele lor ca transmițătoare de hidrogen. Componentul activ propriu-zis este nucleul izoaloxazinic al riboflavinei care poate accepta doi atomi de hidrogen de la un donor de hidrogen, pentru a trece în dihidroderivat. Acesta cedează cei doi atomi de hidrogen unui acceptor potrivit, regenerând nucleul izoaloxazinic

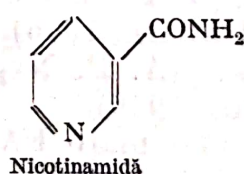
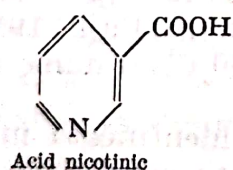


Gruparea prostetică a flavoproteidelor funcționează și independent de apoenzimă ca transmițător de hidrogen, dar în prezența flavoproteidelor reacțiile de transfer de hidrogen au loc cu viteză mult mai mare.

Dozarea flavoproteidelor se face prin metode microbiologice (J. R. Klein și H. I. Kohn, 1940) sau fluorometric (O. A. Bessey și colab., 1949).

Acidul nicotinic și amida acestuia, nicotinamida, sînt larg răspîndite în regnul vegetal, îndeosebi cea din urmă.

Acidul nicotinic, numit și niacină, a fost preparat pentru prima oară din nicotină (C. Huber, 1867) și izolat mai întîi din tărîțe de orez (U. Suzuki și colab., 1912) și din drojdie (C. Funk, 1913).



Acidul nicotinic cristalizează din apă sau etanol sub formă de ace, p. t. 230 — 231°C. În apă și etanol este relativ solubil, în alți solvenți organici este greu solubil. Sărurile metalelor alcaline sînt ușor solubile în apă.

Acidul nicotinic manifestă acțiune de vitamină analogă cu a nicotinamidei, arătată în continuare.

Nicotinamida sau niacinamida, numită și factor PP, găsită mai întîi ca fiind un component coenzimatic (O. Warburg și W. Christian, 1934), este mult mai răspîndită în regnul vegetal decît acidul nicotinic, în cantitate mai mare în tărîțe de cereale și în ciuperci. În tabela 76 este

arătat conținutul în acid nicotinic și nicotinamidă, exprimat în acid nicotinic, al unor produse vegetale (după V. A. Deviatnin, 1948).

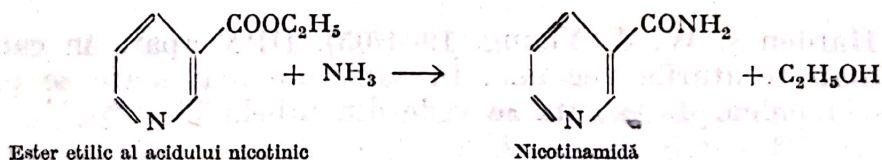
Tabela 76

Conținutul în acid nicotinic și nicotinamidă, exprimat în acid nicotinic al unor produse vegetale

Produsul vegetal	mg la 100 g substanță uscată	Produsul vegetal	mg la 100 g substanță uscată
<i>Fructe</i>		<i>Boabe de cereale și semințe</i>	
Mere	3,50	Grâu	5,0—7,0
Pere	1,15	Grâu, tărite	25—40
Piersici	7,90	Mazăre	2,49
Prune	3,90	Orez	6,90
<i>Legume</i>		Orez, glasat	0,90
Cartofi	5,50	Orez, tărite	96,7
Ceapă	0,70	Orz	4,70
Conopidă	7,10	Ovăz	1,60
Spanac	7,65	Porumb alb	1,89
Tomate	0,10	Porumb galben	2,60
Varză albă	4,50	Secară	1,30
<i>Furaje</i>		<i>Ciuperci</i>	
Iarbă de cereale	7,20	<i>Cantharellus cibarius</i>	50,0
Napi	3,90	Drojdie de bere	40—60
		Drojdie de pâine	40—50
<i>Phleum pratense</i>	2,30	<i>Polyporus officinalis</i>	75,0

Nicotinamida cristalizează din benzen sub formă de ace, p. t. 128—130°C, solubile în apă și solvenți organici.

Nicotinamida se obține sintetic prin tratarea cu amoniac a esterului etilic al acidului nicotinic



Acidul nicotinic și nicotinamida se aseamănă în ceea ce privește acțiunea lor de vitamină și de factor de creștere pentru microorganisme. Carența în vitaminele nicotinique determină la om și animale tulburări diferite și este una din cauzele bolii pelagra. De aceea ele poartă și denumirea de factori antipelagroși sau vitamine antipelagroase.

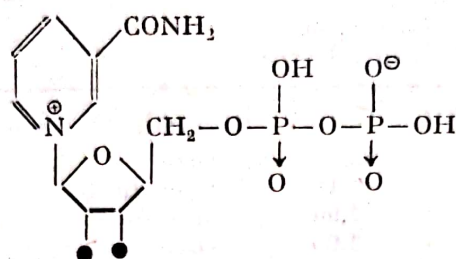
Vitaminele antipelagroase se dozează prin metode microbiologice și chimice.

Acțiunea vitaminică a factorilor antipelagroși se datorește participării nicotinamidei la construcția unor coenzime cu structura nucleotidică, universal răspândite în lumea vie.

În toate țesuturile animale și vegetale se găsesc piridin-nucleotide, cu rol de coenzime transmițătoare de hidrogen, îndeplinind deci funcția

de transhidrogenaze. Cele mai importante piridin-nucleotide sînt difosfo- și trifosfo-piridin-nucleotida.

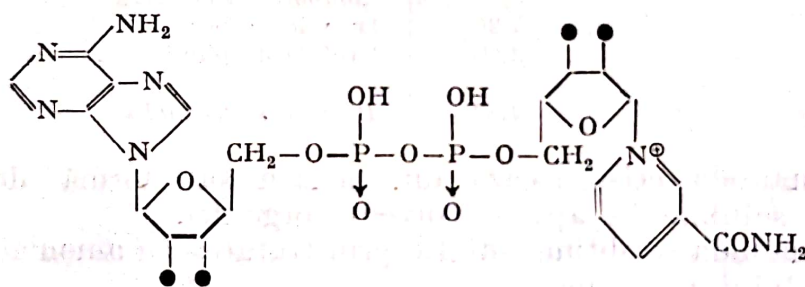
Coenzima III, formată din cîte un rest de nicotinamidă, riboză și acid pirofosforic, a fost izolată din drojdia de bere (Th. P. Singer și E. B. Kearney, 1953)



Coenzima III

Întrucît această pseudonucleotidă nu a fost semnalată decît în drojdie, este probabil că ea reprezintă un produs de degradare al piridin-nucleotidelor propriu-zise, descrise în continuare.

Difosfo-piridin-nucleotida, DPN sau NAD, numită și codehidrază I sau cozimază, este prima coenzimă obținută din complexul de enzime din



Difosfo-piridin-nucleotidă (DPN)

drojdie (A. Harden și W. J. Young, 1904/05). DPN apare în cantități variabile în toate țesuturile vegetale. În cantitate mai mare se găsește în drojdie și în polen, după cum se vede din tabela 77.

Tabela 77

Conținutul în DPN ($\mu\text{g/g}$ materie proaspătă)

Materialul vegetal	DPN	Autori
Drojdie	1000—1500	F. Schlenk (1942)
Polen, diferite plante	700—1000	G. A. Le Page (1947)
Frunze, diferite plante	20—35	H. v. Euler și colab. (1944)
Fasole, frunze	13,7	L. Riggio-Bevilacqua (1956)
Spanac, frunze	13,6	D. G. Anderson și
Mazăre, muguri	10—20	B. Vennesland (1954)
Grâu, germen	8—10	K. Hasse și M. Specht (1952)
Tomate, frunze	2,9	G. Pfeleiderer și W. Schulz (1953)
		D. G. Anderson și B. Vennesland (1954)

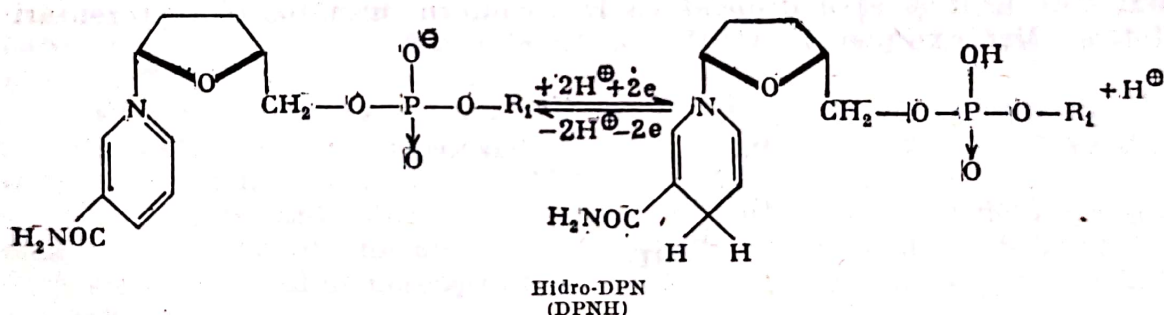
DPN a fost identificat și în *Penicillium chrysogenum* (A. Ballio și colab., 1956).

DPN se prezintă ca o pulbere albă, amorfă și higroscopică, ușor solubilă în apă, moderat solubilă în metanol acidulat și în fenol și insolubilă în etanol, acetonă și alți solvenți organici. Cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase DPN formează săruri solubile, iar cu metalele grele formează săruri insolubile în apă.

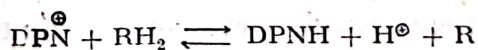
În soluții acide diluate (HCl n/10), la temperatura camerei, DPN nu suferă modificări. La fierbere are loc însă hidroliza cu formare de adenină, amidă a acidului nicotinic și 2 molecule de D-ribozo-5-fosfat (H. v. Euler și G. Günther, 1935; S. Ochoa, 1937). Hidroliza alcalină duce la amida acidului nicotinic și ADP. Prin scindare enzimatică se obține adenzina și nucleozidul amidei acidului nicotinic (E. v. Euler și colab., 1937). Aceste rezultate ale hidrolizei în condiții diferite au dus la stabilirea constituției ADP, arătată mai sus.

În *Lupinus luteus* au fost găsite o DPN-nucleozidază și o pirofosfatază care catalizează hidroliza DPN (K. Hasse și H. Schleyer, 1961).

În exercitarea funcției de coenzimă, DPN acceptă de la substrat, într-o reacție reversibilă, atomi de hidrogen, trecînd în hidro-codehidrază I (A. Gottschalk, 1953; H. E. Pullman, 1955)



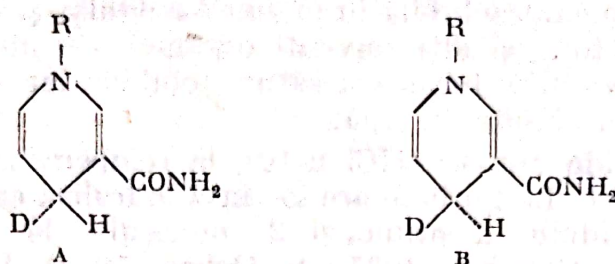
În mediile biologice unul dintre protoni este probabil captat de către sistemele tampon prezente, astfel încît reacția dintre DPN și un substrat donor de hidrogen, RH_2 , poate fi reprezentată precum urmează



Reacția de transformare a DPN în DPNH poate fi urmărită spectrofotometric, datorită faptului că DPNH prezintă o bandă de absorbție în ultraviolet, deplasată spre lungimile de undă mai mari, la 340 mμ.

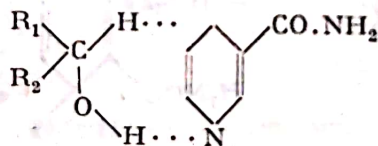
Utilizînd deuteriu ca trasor s-a putut dovedi că transferul hidrogenului de la substrat la DPN se face direct și stereospecific (B. Vennesland, 1955/56, 1958, 1961). Atomii de hidrogen ai substratului sînt acceptați în poziția para a restului de nicotinamidă din DPN, putînd ocupa aici două poziții sterice diferite, de o parte sau de cealaltă parte a planului

nucleului piridinic, denumite forma A și B. Configurația absolută a acestora nu este încă determinată



Diferitele dehidrogenaze manifestă în reacțiile de transfer de hidrogen specificitate sterică față de forma A sau B. De exemplu dehidrogenazele din drojdie manifestă în reacția etanol $\rightleftharpoons$ aldehydă acetică stereospecificitate față de forma A, iar în reacția glutatone $\rightleftharpoons$ diglutatone stereospecificitate față de forma B (H. F. Fischer și colab., 1953; B. K. Stern și B. Vennesland, 1960).

În cazul alcoolului etilic și acidului lactic s-a demonstrat că atomul de hidrogen acceptat de DPN în poziția para a restului de nicotinamidă este cel legat direct de C, pe când hidrogenul de la OH este transferat atomului de azot și apoi disociat ca H^+ , conform următoarei reprezentări sterice (M. Dixon și E. C. Webb, 1958)



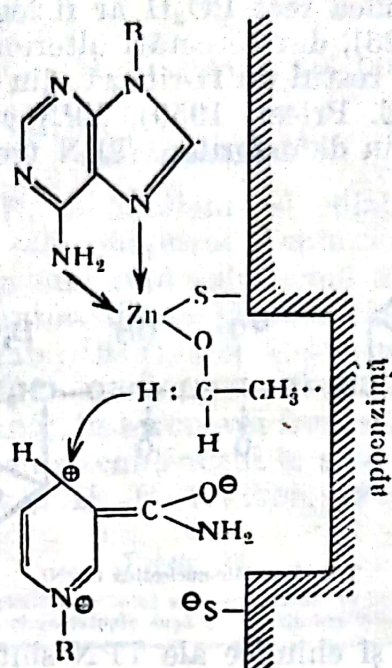
Hidro-DPN manifestă, spre deosebire de DPN, o remarcabilă rezistență față de alcalii, suportând chiar o încălzire de scurtă durată la $100^\circ C$ cu NaOH n/10. Sub acțiunea acizilor DPNH suferă repede hidroliză. DPNH este oxidat la pH 7 de către oxigenul atmosferic în DPN.

DPNH prezintă în ultraviolet un maxim de absorbție la 340 m μ , care lipsește la DPN și care poate servi pentru identificare și dozare.

DPNH se poate obține din DPN prin reducere cu sulfiți acizi (P. Ohlmeyer, 1938). DPN și DPNH au fost preparate prin sinteze enzimatică (H.v. Euler și colab., 1936; H. L. Kornberg, 1950).

Preparatele de DPN obținute din diferite țesuturi animale și vegetale conțin 0,15—0,21% Zn (B.L. Vallee și F. L. Hoch, 1955). Se admite că la o moleculă de DPN corespunde un atom de Zn, care participă la stabilirea legăturii dintre DPN și suportul proteic (apoenzima). Atomul de zinc s-ar lega sub formă de etilat de zinc, prin valențe principale și coordinative, de restul de adenină din DPN și de grupări tiolice ale apoen-

zimei, după cum este arătat în schema următoare (K. Wallenfels și H. Sund, 1957)



În vederea obținerii de informații privind mecanismul de funcționare a DPN a fost studiată reactivitatea unor DPN modele în stare redusă și oxidată (K. Wallenfels și H. Schüly, 1957).

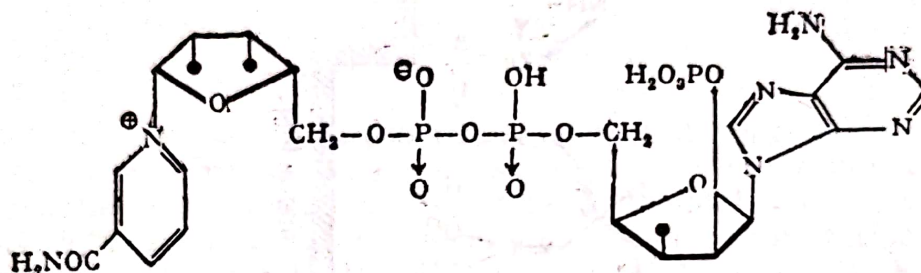
Trifosfo-piridin-nucleotida, TPN sau NADP, numită și **codehidraza II**, a fost descoperită în celulele roșii din sângele de cal (O. Warburg și W. Christian, 1931; H. v. Euler și E. Adler, 1936).

În drojdie cantitatea de DPN întrece cu mult pe aceea de TPN, pe când în diferitele organe ale plantelor superioare cantitățile de DPN și TPN sînt în general de aceeași ordine de mărime, după cum se poate vedea din tabela 78.

Tabela 78
Conținutul în TPN ($\mu\text{g/g}$ materie uscată)

Materialul vegetal	TPN	Autori
Fasole, frunze	9,7	F. R. Whatley (1951)
Drojdie	8,6	"
Spanac, frunze	8,2	D. G. Anderson și B. Vennesland (1954)
Cartofi, frunze	8,1	F. R. Whatley (1951)
Ovăz, frunze	4,4	"
Trifoi, frunze	1,7—4,6	"
<i>Sambucus niger</i> , frunze	3,1	"
Gru, germeni	3—4	G. Pfeleiderer și W. Schulz (1953)
Tomate, frunze	2,6	D. G. Anderson și B. Vennesland (1954)
Fasole urcătoare, frunze	2,0	F. R. Whatley (1951)
Cartofi, tubercule tinere	1,0	"
Trifoi, pețioți	0,7	"
Trifoi, flori	0,4	"

Structural TPN se deosebește de DPN prin prezența în moleculă a încă unui rest de acid fosforic. S-a crezut mai întâi (H. v. Euler și F. Schlenk, 1937) că al treilea rest PO_3H ar fi legat de restul pirofosforic, ca în cazul ATP (v.p. 623), dar cercetări ulterioare par a dovedi că acest rest PO_3H este legat de restul de D-riboză din acidul adenilic în poziția 2 (A. Kornberg și W. E. Pricer, 1950), TPN corespunzând în acest caz formulei de mai jos. Prin defosforilare TPN trece în DPN (H. v. Euler și colab., 1937/38)



Trifosfo-piridin-nucleotidă (TPN)

Proprietățile fizice și chimice ale TPN sînt foarte asemănătoare cu cele ale DPN, arătate mai sus. TPN formează o sare de Ba greu solubilă în etanol diluat, spre deosebire de sarea de Ba a DPN, ușor solubilă în etanol diluat.

TPN funcționează ca transhidrogenază după același mecanism ca și DPN, trecînd prin acceptare de hidrogen în TPNH.

S-a demonstrat că piridin-nucleotidele reduse nu pot pătrunde din citoplasmă în mitocondrii (R. P. Perry și colab., 1959).

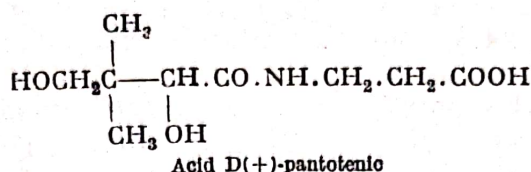
DPN și TPN se pot izola din materiale vegetale prin adsorbții pe cărbune și cromatografie pe schimbători de ioni. DPN se obține cel mai bine din drojdie.

Pentru dozarea celor două codehidraze au fost recomandate numeroase metode, dintre care cea mai comodă constă în principiu în hidrogenare enzimatică și determinare spectrofotometrică a dihidrocodehidrazelor (S. Gutcho și E. D. Stewart, 1948; R. K. Bonnicksen, 1950; G. Pfeleiderer și W. Schulz, 1953).

Au fost preparați prin sinteză numeroși analogi ai piridin-nucleotid coenzimelor prin introducerea de diferiți substituenți în nucleul piridinic. Acești analogi, dintre care unii manifestă activitate enzimatică, servesc la studiul mecanismului de funcționare a piridin-coenzimelor (N. O. Kaplan și colab., 1957—1961; K. Wallenfels și colab., 1959; M. R. Atkinson și R. K. Morton, 1960).

În organismele vii se găsesc și transhidrogenaze a căror acțiune este cunoscută, dar a căror structură nu este încă lămurită. Ca exemplu se poate cita o transhidrogenază izolată din drojdie, care transmite hidrogen la grupări disulfidice $-\text{S}-\text{S}-$, reducîndu-le în grupări tiolice $-\text{SH}$ (S. Black, 1961).

Acidul pantotenic (D- α -dihidroxi- β , β -dimetilbutiril- β -alanină) a fost găsit mai întâi în tărițele de orez și recunoscut ca fiind un factor de



creștere pentru drojdie (R. J. Williams și colab., 1933). S-a constatat apoi că acidul pantotenic este universal răspândit în organismele vii, atât liber cât și combinat, în primul rând sub formă de coenzimă A (v. p. 643).

În plante acidul pantotenic se găsește mai mult combinat decât liber (G. D. Novelli și colab., 1949). Cantitatea totală de acid pantotenic găsită în drojdie este de 100–400 $\mu\text{g/g}$, în champignon 8–25 $\mu\text{g/g}$, în semințele de cereale 9–13 $\mu\text{g/g}$, în legume și fructe 1–15 $\mu\text{g/g}$ (V. Schmidt, 1951/52). În tabela 79 este dat conținutul în acid pantotenic total al unor ierburi (după B. Thomas și H. F. Walker, 1949).

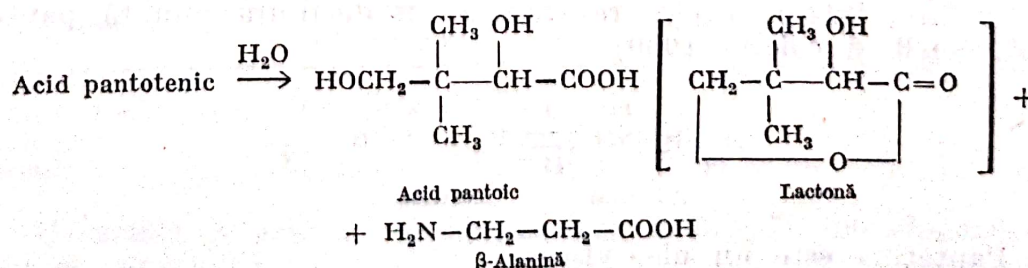
Tabela 79

Conținutul în acid pantotenic total al unor ierburi, în $\mu\text{g/g}$ material uscat (determinat microbiologic după E. C. Barton-Wright, 1945)

Denumirea plantei	$\mu\text{g/g}$	Denumirea plantei	$\mu\text{g/g}$
<i>Achillea millefolium</i>	5,1	<i>Lobium perenne</i>	17,4
<i>Cichorium intybus</i>	18,8	<i>Lotus corniculatus</i>	20,2
<i>Cynosurus cristatus</i>	15,5	<i>Medicago sativa</i>	43,4
<i>Dactylis glomerata</i>	4,7	<i>Molinia coerula</i>	4,6
<i>Eriophorum vaginatum</i>	7,4	<i>Onobrychis sativa</i>	15,4
<i>Festuca elatior</i>	7,7	<i>Phleum pratense</i>	9,1
<i>Festuca fermina rubra</i>	12,3	<i>Plantago lanceolata</i>	5,6
<i>Festuca rubra subsp. fallax</i>	15,5	<i>Poa trivialis</i>	11,6
<i>Festuca pratensis</i>	5,1	<i>Poterium sanguisorba</i>	11,7
<i>Juncus squarrosus</i>	9,7	<i>Trifolium hybridum</i>	22,1

Acidul pantotenic este un ulei incolor sau slab gălbui, vâscos, ce nu cristalizează nici la temperaturi joase $[\alpha]_D^{26} + 37,5^\circ$, ușor solubil în apă, etanol, acid acetic glacial și dioxan, greu solubil în eter și insolubil în benzen și cloroform.

În stare solidă și în soluții neutre acidul pantotenic este relativ stabil, în soluție alcalină, îndeosebi la cald suferă scindare prin hidroliză cu formare de acid pantoic și β -alanină



În soluție alcalină acidul pantoic se găsește sub formă de lactonă.

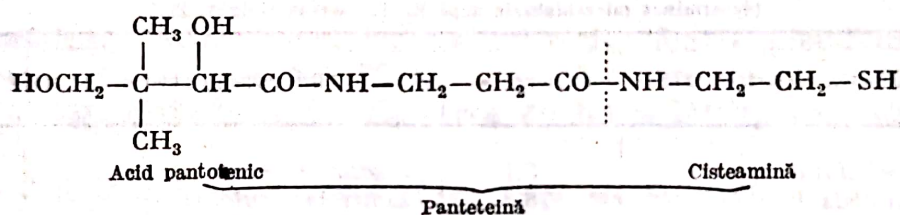
Acidul pantotenic formează săruri bine cristalizate, de exemplu o sare de sodiu, p. t. 120 – 121°C, $[\alpha]_D^{20} + 26^\circ$ și o sare de calciu, p. t. 195 – 196°C, $[\alpha]_D^{20} + 24,3^\circ$, ambele solubile în apă și greu solubile în solvenți organici.

Structura acidului pantotenic a fost confirmată prin sinteză (R. J. Williams și colab., 1940; E. T. Stiller și colab., 1940).

Pentru om și animale acidul pantotenic are funcție de vitamină, datorită participării lui la construcția coenzimei A. Carența pantotenică determină tulburări foarte variate.

Pentru extragerea din materiale vegetale a acidului pantotenic total este necesară eliberarea lui din combinații prin hidroliză. Dozarea acidului pantotenic se poate face prin metode microbiologice (H. R. Skeggs și L. D. Wright, 1944; L. Atkin și colab., 1944), biologice (C. I. Bliss și P. György, 1951) și chimice (R. Crokaert, 1941; E. G. Frame și colab., 1943; E. G. Woolish și H. Schmall, 1950).

În microorganisme a fost găsită o combinație a acidului pantotenic cu β -mercapto-etilamina (cisteamina), care a fost numită panteteină sau factor *Lactobacillus bulgaricus* (FLB)

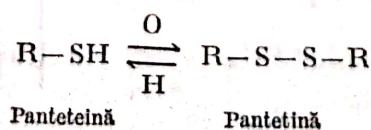


Panteteina, găsită mai întâi în drojdie și alte microorganisme, s-a dovedit a fi un factor de creștere pentru *Lactobacillus bulgaricus* (W. L. Williams și colab., 1949).

S-a găsit apoi că panteteina este un factor de creștere și pentru *Lactobacillus helveticus* și *delbrückii* (J. A. Craig și E. E. Snell, 1951; W. S. Pierpoint și D. E. Hughes, 1954). Panteteina este produsă de numeroase microorganisme și se găsește în cantitate mică și în plantele superioare (R. A. Rasmussen și colab., 1950; E. E. Snell și colab., 1953). Izolarea se face cel mai bine din *Bacillus subtilis* și *Ashbya gossypii* (J. C. Vitucci și colab., 1953).

Panteteina se prezintă ca o pulbere amorfă, higroscopică, solubilă în apă, $[\alpha]_D^{20} + 12,9^\circ$.

Datorită prezenței în moleculă a grupării tiolice, panteteina trece prin oxidare, într-o reacție reversibilă, în disulfura numită pantetina (E. E. Snell și colab., 1950)



Pantetina este un ulei vâcos.

Se cunosc o serie de sinteze ale panteteinei (Th. Wieland și E. Bockelmann, 1951; J. Baddiley și E. M. Thain, 1952 ș.a.).

Coenzima A (coenzima acetilării), izolată mai întâi din ficatul de porumbel (F. Lipmann și colab., 1945, 1947) și din drojdie (F. Lynen și colab., 1951; H. Beinert și colab., 1953), este universal răspândită în regnul vegetal și animal, îndeplinind sub formă de acetyl-coenzimă A (transmițătoare de grupări acetyl) un rol fiziologic deosebit de important.

Cantități relativ mari de coenzimă A se găsesc îndeosebi în microorganisme (W. H. de Vries și colab., 1950; P. Avengar și colab., 1956). Conținutul în coenzima A se exprimă de obicei în unități de coenzimă A; 1 unitate conține 0,7 μ g acid pantotenic. În tabela 80 este dat conținutul câtorva microorganisme în coenzimă A (după N. O. Kaplan și F. Lipmann, 1948).

Tabela 80

Conținutul unor microorganisme în coenzimă A, unități /g substanță uscată

Microorganismul	U/g
<i>Bact. propionicum</i>	330
<i>Clostridium butylicum</i>	2000
<i>Escherichia coli</i>	320
<i>Lactobacillus arabinosus</i>	150
<i>Lactobacillus delbrückii</i>	40
<i>Proteus morganii</i>	572
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	72

Cantități deosebit de mari de coenzimă A au fost găsite în *Streptomyces fradiae* (W. H. de Vries și colab., 1950).

În plantele superioare conținutul în coenzimă A este mai mic. În frunze de spanac s-au găsit 0,74, în tomate 1,3 și în germenii de grâu 30 unități/g material proaspăt. Cantități mai mari de coenzimă A se găsesc în semințele multor plante, ca de exemplu, în cele de *Arachis hypogaea* (S. Funahashi și colab., 1954; E. Seifter, 1955).

Distribuția coenzimei A în diferitele țesuturi ale plantulelor de *Phaseolus aureus* este arătată în tabela 81 (E. Seifter, 1954).

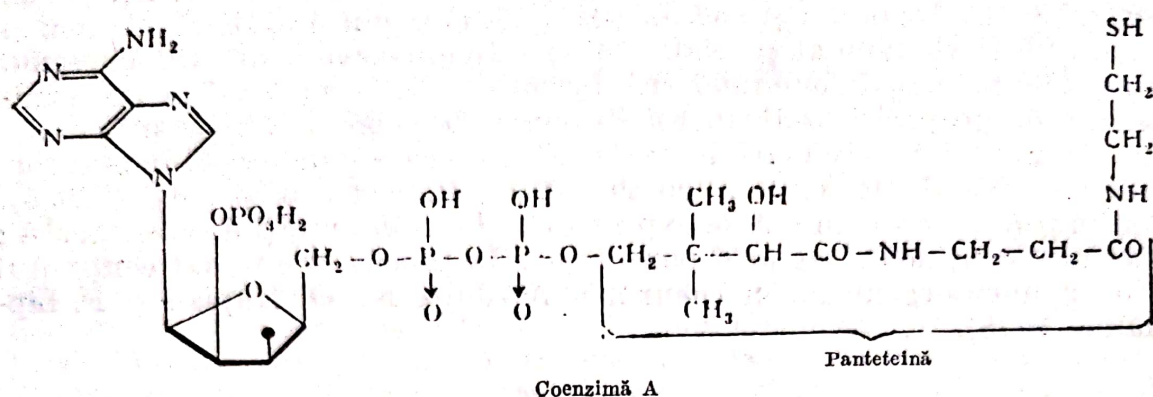
Tabela 81

Distribuția coenzimei A în plantulele de *Phaseolus aureus*

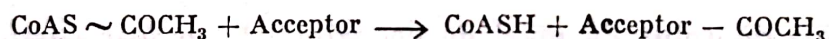
Tesutul	Unități la g de substanță uscată	Tesutul	Unități la g de substanță uscată
Plumule și primele frunze	22,8	Rădăcini	24
Cotiledoni	15,1	Cuticula seminței	2,4
Hipocotil	14,7	Semințe întregi negerminate	42

Coenzima A este o combinație între 3-fosfo-D-ribo-adenozin-5'-difosfat și panteteină.

În organismele vii coenzima A îndeplinește în primul rând funcția de transmitător de grupări acetil, $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Gruparea $-\text{SH}$ activă din coen-



zima A fixează gruparea $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Produsul care ia naștere, numit **acetilcoenzima A**, este formal un ester în care gruparea $-\text{SH}$ din molecula coenzimei A este esterificată cu acidul acetic care poartă sub această formă denumirea de „acid acetic activ”. Gruparea acetil se găsește legată în acetilcoenzima A de atomul de sulf printr-o legătură macroergică. Transmiterea grupării acetil de la un donor la un acceptor prin intervenția coenzimei A (CoASH) și formarea intermediară a acetilcoenzimei A ($\text{CoAS} \sim \text{COCH}_3$) se poate reprezenta precum urmează



Energia eliberată în urma scindării legăturii macroergice este folosită la transformarea ADP în ATP, a cărui prezență este necesară pentru catalizarea reacției de formare a acetilcoenzimei A.

Se știe că acidul acetic servește în organismele vii la biosinteza multor substanțe, pentru realizarea cărora este necesară transformarea lui în „acid acetic activ”. De aici rezultă rolul fiziologic deosebit de important al coenzimei A.

Dar coenzima A poate avea funcția nu numai de transmitător al grupei acetil ci și al altor grupe acil. În unele reacții enzimatică, cum este de exemplu formarea acidului citric din acid oxalil-acetic și „acid acetic activ” în ciclul lui Krebs, acetilcoenzima A se manifestă printr-o reactivitate deosebită a grupei $-\text{CH}_3$ din restul de acid acetic.

S-a găsit că coenzima A poate funcționa și ca acceptor de grupări carboxilice participând la reacții de transcarboxilare (R. L. Stjerholm și H. G. Wood, 1961). A fost emisă ipoteza că esteri tiolici ai coenzimei A cu substanțe de creștere, cum este acidul indolil-acetic (v. p.708), ar fi implicați în mecanismul de acțiune al acestor substanțe (A. C. Leopold și F. S. Guernsey, 1953/54).

În țesuturile vegetale și animale există o serie de enzime care scindează molecula coenzimei A în diferite fragmente. Multe microorganisme

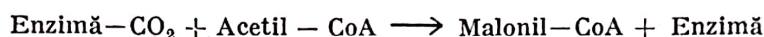
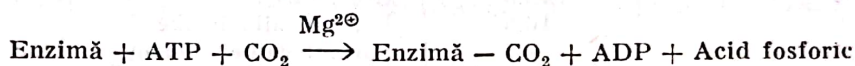
transformă acidul pantotenic în coenzimă A (G. D. Novelli și F. Lipmann, 1947).

Coenzima A a fost obținută prin sinteză enzimatică din panteteina sintetică în prezență de ATP (S. Funahashi și colab., 1955) și prin sinteză totală (J. G. Moffatt și H. G. Khorana, 1958).

Coenzima A poate fi izolată din drojdie (P. Ayengar și colab., 1956).

Metoda cea mai curent folosită pentru dozarea coenzimei A în materiale biologice se bazează în principiu pe constatarea că viteza de acetilare a sulfanilamidei în prezență de acetat, ATP și a unei enzime din ficatul de porumbel, este în funcție de concentrația în coenzimă A (N.O. Kaplan și F. Lipmann, 1948; H. Beinert și colab., 1953; M. E. Jones și colab., 1953). Au fost descrise și alte metode enzimaticice pentru dozarea coenzimei A (E. R. Stadtmann și colab., 1951; R. W. v. Korff, 1953).

Din germenii de grâu a fost izolată o acetilcoenzim-A-carboxilază care determină următoarele reacții

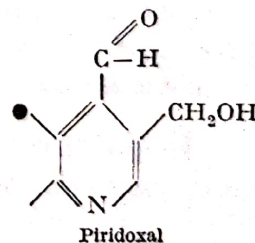
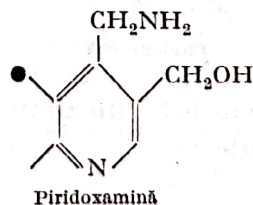
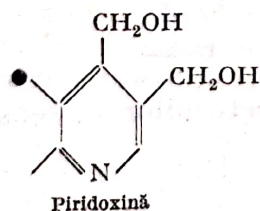


În extractele din germenii de grâu a fost găsită o malonil-CoA-transcarboxilază care catalizează reacții de transcarboxilare (M. D. Hatch și P. K. Stumpf, 1961).

Malonil-coenzima A, care constituie un produs intermediar în biosinteza acizilor grași, a fost obținută sintetic prin acțiunea S-malonil-N-caprilcisteaminei asupra coenzimei A. În mod analog a fost preparată și citril-coenzima A (E. Eggerer, 1962/63).

DERIVAȚI AI PIRIDINEI CU FUNCȚIE COENZIMATICĂ ȘI VITAMINICĂ. În afară de acidul nicotinic și nicotinamida încadrați în grupa precedentă de coenzime cu structură nucleotidică, se găsește în organismele vegetale încă o grupă de alți derivați ai piridinei, cunoscuți sub denumirea de vitamine B₆.

Complexul de vitamine B₆ cuprinde trei derivați piridinici și anume piridoxina, piridoxamina și piridoxalul



Piridoxina sau adermina a fost izolată mai întâi din tărițe de orez (S. Ohdake, 1932) și găsită apoi în cantitate relativ mare în drojdie, până la 0,01 %, legată probabil de un suport proteic (R. Kuhn și G. Wendt, 1938).

În plantele superioare piridoxina este mult răspândită; în concentrație mai mare apare în tărițele de cereale și în boabele de soia. În orga-

nismele vegetale complexul de vitamine B₆ pare să fie constituit 50% din piridoxină și 50% din piridoxamină și piridoxal, pe când în organismele animale, în drojdia de bere și alte microorganisme predomină piridoxamina și piridoxalul (J. C. Rabinowitz și E. E. Snell, 1948).

În tabela 82 este dat conținutul în piridoxină al unor produse vegetale (după V. A. Deviatnin, 1948).

Tabela 82

Conținutul în piridoxină al unor produse vegetale

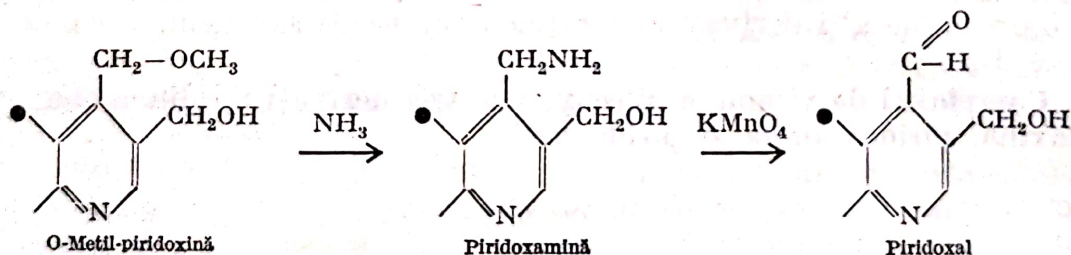
Produsul vegetal	μg la 1 g substanță proaspătă	Produsul vegetal	μg la 1 g substanță proaspătă
Cartofi	urme	Orez, boabe	6,6
Griu, boabe	7,6	Orez glasat	1,3
Griu, germeni	25,0	Orez, tărițe	50,0
Griu, tărițe	16,5	Porumb alb, boabe	10,0
Mazăre	6,6	Porumb galben, boabe	7,1

Piridoxina se prezintă sub formă de pulbere cristalină, p.t. 160°C. Clorhidratul cristalizează din amestec de etanol-acetonă apos sub formă de prisme, p.t. 206°C (desc.). Piridoxina este solubilă în apă, etanol și acetonă, greu solubilă în cloroform și eter.

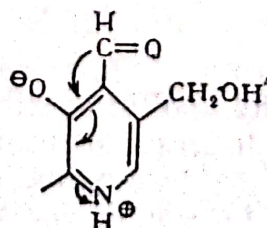
Piridoxina, piridoxamina și piridoxalul rezistă în mediu acid și în absență de lumină la temperaturi până la 100°C. Sub acțiunea luminii ele suferă transformări.

Cele trei piridine substituie au fost obținute și prin sinteză (R. Kuhn și colab., 1939; St. Harris și K. Folkers, 1939).

Piridoxamina obținută din O-metil-piridoxină trece prin oxidare cu KMnO₄ în piridoxal



În piridoxal există o tendință de deplasare a electronilor în sensul arătat în următoarea formulă



Complexul de vitamine B₆ constituie pentru microorganisme un factor de creștere, iar pentru om și animale are acțiune de vitamină, carența manifestându-se prin tulburări metabolice diferite.

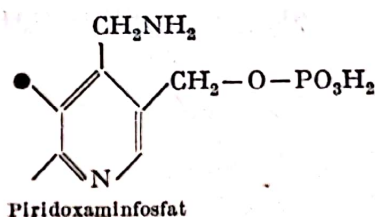
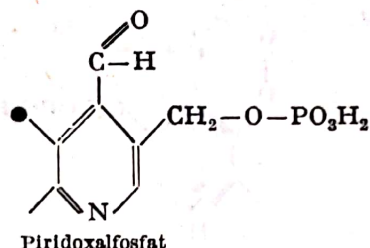
Pentru vitaminele B₆ a fost propusă mai de mult denumirea de factor antipelagros (P. György, 1934), dar prin vitamine antipelagrose se înțeleg astăzi de obicei acidul nicotinic și nicotinamida (v. p. 634).

Există indicații că vitaminele din complexul B₆ ar juca un rol în biosinteza proteidelor (H. C. Lichstein, 1956).

Vitaminele B₆ se dozează prin metode microbiologice, biologice, chimice și fizice.

Activitatea biologică a vitaminelor din complexul B₆ se datorește în primul rând esterilor fosforici ai piridoxaminei și piridoxalului, care îndeplinesc funcția de coenzime în importante transformări metabolice. Cea mai bine cunoscută din aceste coenzime este piridoxalfosfatul.

Piridoxalfosfatul sau codecarboxilaza (5-fosfopiridoxal) pare să fie universal răspândit în țesuturile vegetale și animale (E. F. Gale și H.M.R.

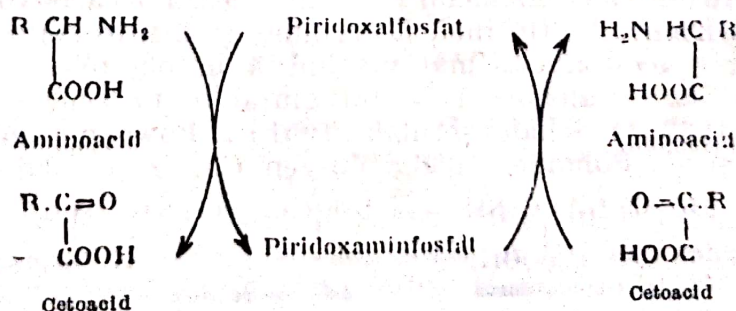


Epps, 1944). În regnul vegetal piridoxalfosfatul a fost găsit în concentrație mai mare îndeosebi în bostani, piper și în microorganisme (O. Schales și colab., 1946; J. C. Rabinowitz și E. E. Snell, 1947).

Constituția piridoxalfosfatului a fost confirmată prin sinteză (D. Heyl, 1951).

Piridoxalfosfatul și piridoxaminfosfatul intervin sub formă de coenzime legate de un suport proteic într-o serie de transformări metabolice, în primul rând în reacții de transaminare (A. E. Braunstein și M. G. Kritzman, 1937, 1947).

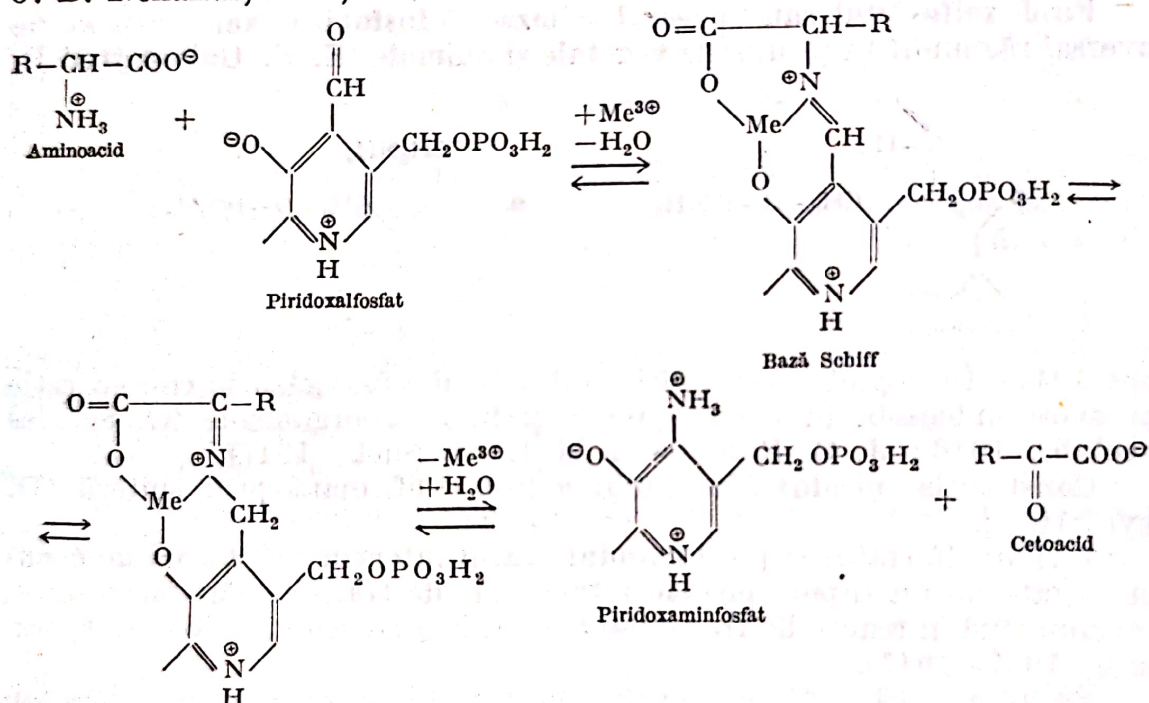
Se admite că acțiunea piridoxalfosfatului în procesele de transaminare constă în acceptarea unei grupări —NH_2 de la un aminoacid, cu transformarea piridoxalfosfatului în piridoxaminfosfat, urmată de cedarea grupării —NH_2 unui cetoacid conform schemei (E. E. Snell, 1945; P. Peyser, 1954; A. Meister și colab., 1954):



La aceste reacții de transaminare din organismele vegetale participă în primul rând acizii glutamic și cetoglutamic, dar și alți aminoacizi (C. F. Gunsalus și J. Tonzetich, 1952; D. G. Wilson și colab., 1954; A. Meister și P. E. Fraser, 1954 ș.a.).

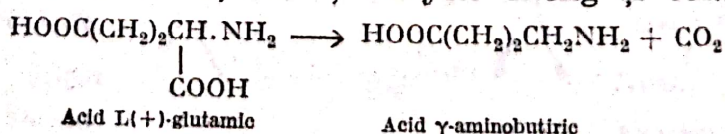
Recent s-a găsit că piridoxalfosfatul catalizează și reacții de transaminare între acidul α,ϵ -diaminopimelic (p. 233) și acizii α -cetoglutamic, oxalilacetic și piruvic (T. T. Berezov și M. I. Lerman, 1961) și între acidul glutamic, acidul asparagic și cetoacizi (P. Gonnard și C. Nguyen-Phillippon, 1961).

Există indicații că reacțiile de transaminare catalizate de către piridoxalfosfat ar decurge prin intermediul unor baze Schiff și cu participarea unor ioni de metale (Me^{3+}), conform următorului mecanism (E. E. Snell, 1953; D. E. Metzler și colab., 1954; V. R. Williams și J. B. Neilands, 1954)



Cotransaminaze au putut fi izolate din țesuturi vegetale sub formă cristalină (E. A. Peterson și H. A. Sober, 1954).

Piridoxalfosfatul acționează ca și coenzimă și în procese de decarboxilare a aminoacizilor (J. C. Gunsalus și colab., 1944/45). S-a constatat că gruparea prostetică a enzimelor care catalizează decarboxilarea acidului L-glutamic, L-lisinei, L-ornitinei, L-argininei și L-tirosinei este piridoxalfosfatul. Dintre acestea cea mai răspândită în plantele superioare este decarboxilaza care transformă acidul glutamic în acid γ -aminobutiric (K. Okunuki, 1937; O. Schales și colab., 1951; L. Fowden și colab., 1953/54; L. Kulkarni și K. Sohoni, 1956; Yu-yen Cheng și colab., 1958).

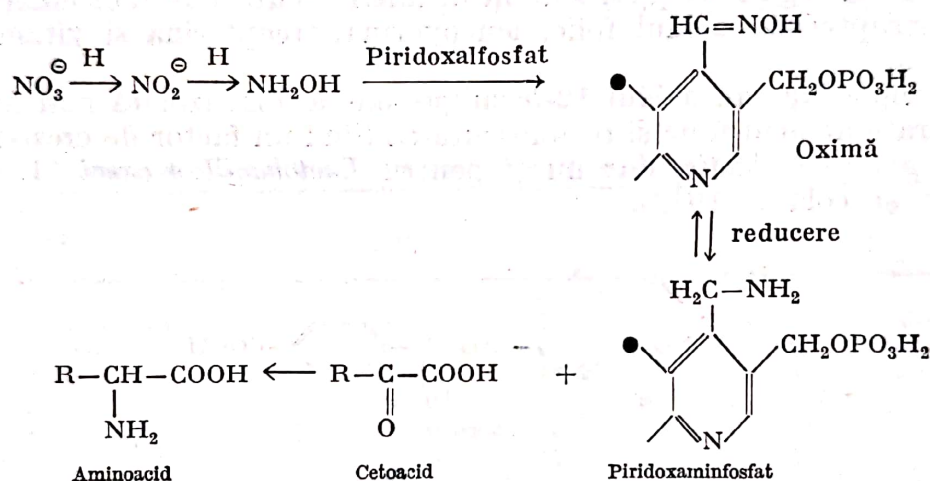


Decarboxilaza acidului glutamic activează la pH 2,5–6,0. Enzima se scindează foarte ușor în apoenzimă și piridoxalfosfat (E. Werle și S. Brünighaus, 1951; F. Mayor și colab., 1961).

Aminoacid-decarboxilazele sînt foarte răspîndite și în microorganisme (C. F. Gale, 1946; R. W. Mc Gilvery și P. P. Cohen, 1948).

Piridoxalfosfatul este și codecarboxilaza acizilor o- și p-aminobenzoic (W. G. Mc Cullough și colab., 1957).

În urma constatării că vitaminele B₆ sînt necesare în procesul de asimilare a azotului nitric de către anumiți mutanți de *Neurospora*, în care ca produși intermediari ai reducerii nitraților apar nitriți și hidroxilamină (J. L. Stokes și colab., 1943; B. S. Strauss, 1951); s-a ajuns la concluzia că hidroxilamina ar forma cu piridoxalfosfatul oximă, care s-ar transforma prin reducere în piridoxaminfosfat ce poate ceda gruparea —NH₂ cetoacizilor transformîndu-i în aminoacizi (W. S. Silver și W. D. Mc Elroy, 1954)

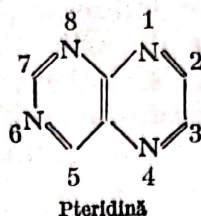


Piridoxalfosfatul mai îndeplinește, împreună cu flavin-adenin-dinucleotida, funcții de coenzime cuplate în cazul unor diaminoxidaze, cum este histaminaza, care catalizează desaminarea oxidativă a histaminei (H. M. Sinclair, 1952; R. W. Schayer, 1953; A. N. Davison, 1956; E. V. Goriachenkova, 1956). A fost dovedit că piridoxalfosfatul constituie și coenzima fosforilazei (C. F. Cori și colab., 1957).

În țesuturile vii există enzime specifice care catalizează reacțiile de fosforilare a piridoxinei, piridoxaminei și piridoxalului. Aceste enzime, numite vitamin-B₆-kinaze, au fost izolate îndeosebi din drojdie (J. Hurwitz, 1955); ele activează intens în prezența Mg²⁺ și Zn²⁺ (D. B. McCormick și colab., 1960/61). Există în țesuturi de asemenea enzime care catalizează reacția de transformare a piridoxinei în piridoxamină și a acesteia în piridoxal, cît și enzime care catalizează convertirea fosfaților corespunzători (B. M. Pogell, 1958; H. Wada și colab., 1959; Y. Morino și colab., 1960; H. Wada și E. E. Snell, 1961 ș.a.).

S-a constatat ca cel mai eficace inhibitor al piridoxalenzimelor este antibioticul cicloserina (R. M. Khomutov și colab., 1961).

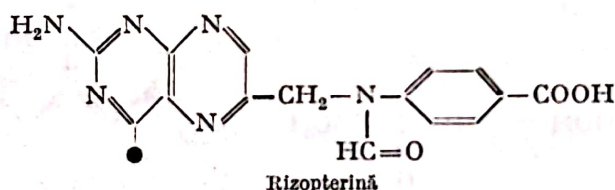
PTERIDINDERIVAȚI. În plante se găsesc răspândite substanțe cu acțiune de vitamină sau coenzimă, care sînt derivați ai pteridinei. Precum se vede din formula de mai jos, pteridina este o substanță heterobicyclică,



care poate fi considerată ca fiind alcătuită dintr-un nucleu pirimidinic condensat cu un nucleu pirazinic.

Pteridinderivații cu acțiune de vitamină sau coenzimă găsiți pînă în prezent în regnul vegetal sînt în ordinea greutăților moleculare crescînde: rizofterina, acidul folic, leucovorina, treopterina și vitamina B₆ conjugată.

Rizofterina sau acidul 12-formilpteroic a fost izolată mai întîi din concentrate de acid folic și recunoscută ca fiind un factor de creștere pentru *Streptococcus lactis*, dar nu și pentru *Lactobacillus casei* (J. C. Keresztesy și colab., 1943).



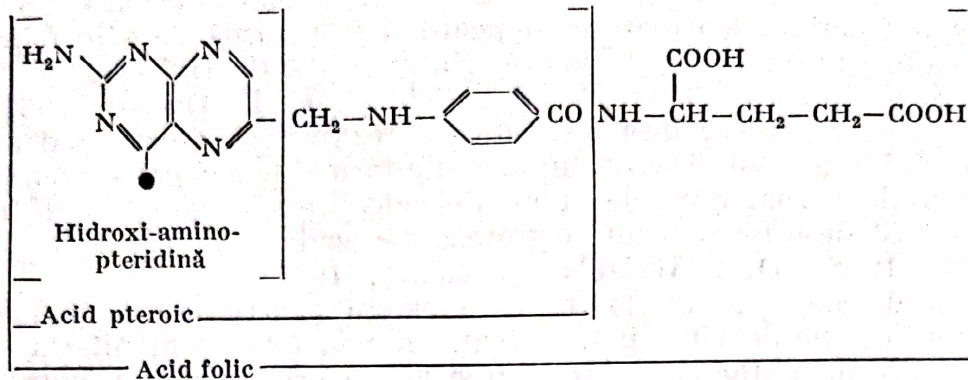
Rizofterina este un derivat 12-formilat al substanței formate din 3-metil-5-hidroxi-7-amino-pteridină și acid p-aminobenzoic, numită acid pteroic. Acidul pteroic este o unitate structurală a tuturor pteridinderivaților naturali cu acțiunea arătată.

Rizofterina a fost găsită în ciuperca *Rhizopus nigricans* în cantități suficiente pentru a i se putea stabili structura (E. L. Rickes și colab., 1947), care a fost confirmată prin sinteză (D. E. Wolf și colab., 1947).

Rizofterina cristalizează din acid acetic apos sub formă de foițe gălbui, p.t. peste 300°C.

Acidul folic (acid pteroilglutamic, folacină, vitamină M, vitamină B₉) a fost izolat, pentru prima dată, din frunzele de spanac și recunoscut a fi o substanță cu acțiune de factor de creștere și vitamină (H. K. Mitchell și colab., 1941). S-a dovedit mai apoi ca această substanță este identică cu factorul *Lactobacillus casei* și cu vitamina M sau B₉ izolată din ficat (R. B. Angier și colab., 1945). După ce s-a stabilit structura substanței (R. B. Angier și colab., 1946), dovedindu-se a fi un produs de condensare a acidului pteroic cu acidul L-glutamic, acidul folic a fost găsit în numeroase organe de plante (F. Weygand și H. Hofmann, 1950; L. E. Ericson și

colab., 1953; K. Iwai și colab., 1954; N. A. Andreeva, 1959). În cantitate mai mare acidul pteroilglutamic apare în frunzele plantelor, motiv



pentru care a fost numit acid folic. În tabela 83 este dat conținutul în acid folic al câtorva organe vegetale.

Tabela 83

Conținutul în acid folic al câtorva organe de plante în $\mu\text{g/g}$ substanță uscată

Materialul vegetal	$\mu\text{g/g}$	Autori
Alfalfa, frunze și tulpină	3,0	E. E. C. Fager și colab. (1949)
Cartofi, tubercule	0,18—0,93	E. W. Toepfer și colab. (1951)
Drojdie de bere	21,8	E. W. Toepfer și colab. (1951)
Fasole, frunze	8,6—9,5	E. E. C. Fager și colab. (1949)
Grâu, semințe mature	1,25	N. A. Andreeva (1952/53)
Morcovi, rădăcini	0,55	E. W. Toepfer și colab. (1951)
Salată, frunze	22,3	E. E. C. Fager și colab. (1949)
Spanac, frunze	22,3	„
Sparanghel, plantule	12,0	„
Tutun, frunze	11,1—11,6	„

Acidul folic a fost găsit și în alge (L. E. Ericson și colab., 1953).

Din cercetări asupra dinamicii acidului folic în semințe rezultă o scădere a concentrației în decursul coacerii, după cum rezultă din datele tabelii 84 (A. V. Trufanov, 1959).

Tabela 84

Dinamica acidului folic la coacerea semințelor, în $\mu\text{g/g}$ substanță uscată

Semințe de	verde	în lapte	în ceară	copt
Grâu	6,90	6,21	1,28	1,25
Orz	10,54	3,75	2,24	1,42
Ovăz	14,80	6,18	4,20	2,48
Mazăre	12,90	—	6,50	4,08

Din determinări executate la lucernă și alte ierburi, din luna mai pînă în septembrie, rezultă că conținutul în acid folic este destul de constant, cu excepția lunii iulie cînd s-a înregistrat o scădere (I. Biely și colab., 1956).

Este probabil că în plante acidul folic se găsește mai mult sub formă de derivat formilat, leucovorină și poate și sub formă de acid folic condensat cu mai multe molecule de acid glutamic (C. H. Hill și M. L. Scott, 1951; S. C. Chang, 1953; V. M. Couch și J. R. Doctor, 1953). În această privință lipsesc însă deocamdată rezultate analitice mai exacte.

Acidul folic cristalizează din apă sub formă de ace galben-portocalii, puțin solubile în apă. Sărurile cu metalele alcaline sînt ușor solubile în apă.

Au fost descrise mai multe sinteze ale acidului folic (C. W. Waller și colab., 1948; D. I. Weisblat și colab., 1953).

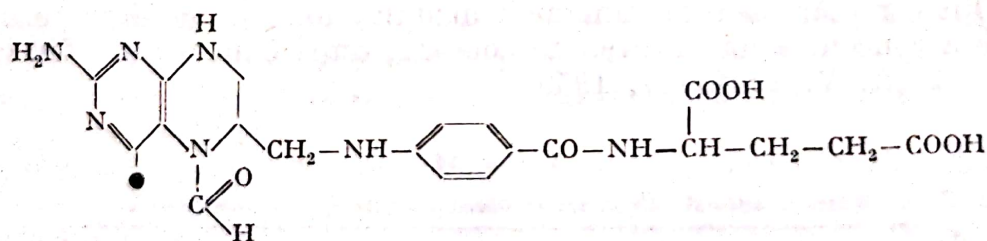
Acidul folic este un factor de creștere pentru microorganisme și manifestă acțiune de vitamină. Carența în acid folic se manifestă la animalele tinere prin stagnarea creșterii și la om prin diferite tulburări metabolice.

Acidul folic îndeplinește și funcția de coenzimă, arătată în continuare la acidul folinic. Se crede că diferitele unități componente ale acidului folic joacă un rol în biosinteza purinelor și pirimidinelor din plantă (N. A. Andreeva, 1960).

Acidul tetrahidrofolinic joacă un rol în hidroxilarea biochimică a fenilalaninei la tirozină (S. Kaufman, 1958).

Dozarea acidului folic se face cel mai bine, prin metode microbiologice (A. Jones și S. Morris, 1949; E. W. Toepfer și colab., 1951; E. C. Barton-Wright, 1952).

Leucovorina sau acidul folinic (factor citrovorum, acid formil-pterilglutamic) a fost găsit mai întîi în ficat, ca factor de creștere necesar bacteriilor *Leuconostoc citrovorum*, de unde numele (H. E. Sauberlich și C. A. Baumann, 1948). S-a constatat apoi că leucovorina este sintetizată în ficat din acid folic (Ch. A. Nichol și A. D. Welch, 1950). *In vitro* s-a obținut leucovorina din acid petroilglutamic prin formilare, reducere și încălzire în autoclavă (D. B. Cosulich și colab., 1952). În această reacție are loc formilarea acidului pteroilglutamic la azotul din acidul p-aminobenzoic și apoi o migrare a grupei formil la N₄ din nucleul pteridinic.



Leucovorină (acid folinic)

Reacțiile enzimatice de formare a leucovorinei sînt accelerate de acidul ascorbic (C. A. Nichol, 1953).

Acidul folinic a fost găsit și în regnul vegetal unde pare să fie foarte răspîndit. A fost identificat în spanac (H. E. Sauberlich, 1952), drojdie

de bere (C. H. Hill și M. L. Scott, 1952), alge marine (L. E. Ericson și colab., 1954), licheni (A.G.M. Sjöström și L. E. Ericson, 1954), rădăcinile unor plante (M. Goto, 1956) etc. În cantitate de 0,05 — 0,1 $\mu\text{g/g}$ substanță proaspătă, acidul folinic se găsește în frunzele plantelor (K. Iwai și colab., 1954).

Se pare că în plante acidul folinic se găsește, ca și acidul folic, mai mult sub formă de produs de condensare cu mai multe molecule de acid L-glutamic, numită formă conjugată.

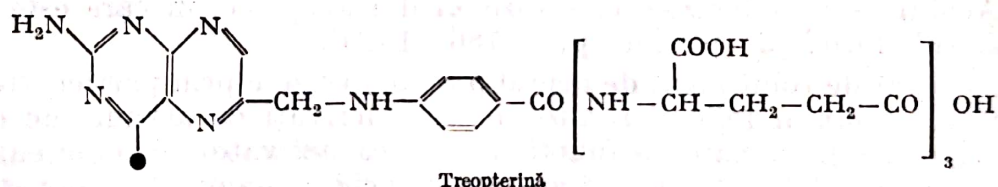
Acidul folinic cristalizează cu 3 H_2O , p.t. 248—250°C (desc.). Acidul folinic natural este levogir $[\alpha]_D^{25} - 16,76^\circ$.

Pentru unele microorganisme acidul folinic constituie factor de creștere, iar pentru om și mamifere îndeplinește funcții de vitamină care joacă un rol important în diviziunea celulară.

Acidul folinic și acidul folic îndeplinesc și funcția de coenzimă transmitătoare de grupări metil, hidroxil și formil. Ca agenți de metilare ei servesc la biosinteza timinei, metioninei și colinei, ca agenți de hidroximetilare la biosinteza serinei și ca agenți de formilare la biosinteza purinelor și a histidinei (A. D. Weich și C. A. Nichol, 1952; G. R. Greenberg și colab., 1955—1957; J. M. Buchanan și colab., 1955, 1957/58; S. Doedhar și colab., 1955; L. Jaenicke, 1956; F. M. Hunnekens și M. J. Osborne, 1959).

Acidul folinic a fost obținut și prin sinteză (H. Brockmann și colab., 1950; E. H. Flynn și colab., 1951; D. B. Cosulich și colab., 1952).

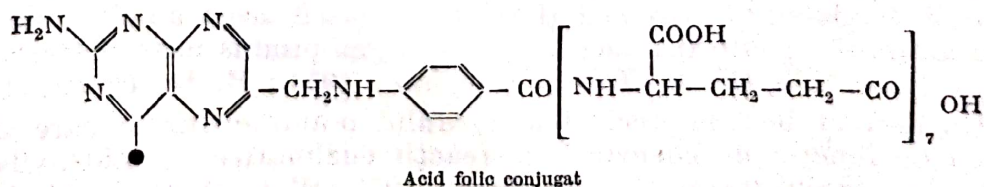
Treopterina sau factorul fermentației *Lactobac. casei* este un acid pteroil- γ -glutamil- γ -glutamil-L-glutamic, care a fost izolat din mediul de



cultură a *Corynebacterium* (B. L. Hutchings și colab., 1947/48) și obținut și prin sinteză (J. H. Boothe și colab., 1948/49).

Treopterina cristalizează din apă sub formă de ace și îndeplinește probabil funcții analoge cu cele ale celorlalți pteridinderivați.

Acidul folic conjugat sau vitamina B_c conjugată, izolat din drojdie (S. B. Binkley și colab., 1944; J. J. Pfiffner și colab., 1946), este produs de numeroase ciuperci, mucegaiuri și bacterii (P. R. Burkholder și colab., 1945). A fost dovedit că acidul folic conjugat este un pteroil-heptaglu-

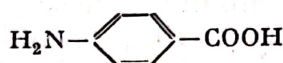


tamat, care se obține din soluții de NaCl sub formă de microcristale aciculare.

Înrudită cu pteridinderivații din seria acidului folic este o polipeptidă formată din 10—12 resturi de acid L-glutamic cuplate cu acidul p-aminobenzoic, care a fost izolată din drojdie (S. Ratner și colab., 1944).

Rolul fiziologic mai exact jucat de derivații acidului folic care conțin mai multe resturi de acid L-glutamic nu este încă lămurit.

Acidul p-aminobenzoic, vitamina H_1 antiacromatică sau anticancerigenă (factor de creștere H_1), obținut încă mai demult sintetic (G. Fischer, 1863), identificat în hidrolizatele de caseină ca factor de creștere pentru bacteriile lactice (E. F. Möller, 1939) și izolat din drojdie a fost recunoscut a fi un factor de creștere pentru multe bacterii (S. D. Rubbo și J. M. Gillespie, 1940; E. F. Möller și K. Schwarz, 1941). În drojdie acidul p-aminobenzoic se găsește probabil sub formă de peptidă, la construcția



Acid p-aminobenzoic

căreia participă acidul glutamic și alți aminoacizi (K. C. Blanchard, 1941; S. Ratner și colab., 1944, 1946) și sub formă de acid folic conjugat (v. p. 653). În plantele superioare acidul p-aminobenzoic apare sub formă de component al acidului folic (v. p. 650), dar pare să existe și liber, de exemplu în tărițele de orez, tomate și hamei (R. Kuhn și K. Schwarz, 1941). S-a constatat că acidul p-aminobenzoic este produs și de *Corynebacterium diphtheriae* (L. Jannes, 1953).

Acidul p-aminobenzoic cristalizează din apă rece, în care este greu solubil, sub formă de prisme, p. t. 186—187°C.

În afară de rolul jucat de acidul p-aminobenzoic prin participarea la construcția acidului folic și a altor pteridinderivați cu acțiune de coenzime (v. p. 650), el pare să funcționeze și ca activator al unor enzime, ca de exemplu al fenolazelor. S-a găsit că acidul p-aminobenzoic stimulează creșterea rădăcinilor de tomate izolate.

Acțiunea de vitamină a acidului p-aminobenzoic pentru om și animalele superioare nu este precizată. La animale s-a constatat că previne acromotrichia, adică depigmentarea pielii și a părului.

Acidul p-aminobenzoic este un factor de creștere pentru multe bacterii și fungii, cât și pentru drojdie, virusurile *Linfogranuloma venereum* și diatomeele *Nitzschia palea*. S-a constatat la unii mutanți de *Escherichia coli* și *Neurospora* că au nevoie pentru creștere de acid p-aminobenzoic, fenilalanină, tirozină și triptofan și că acest amestec de aminoacizi aromatici poate fi înlocuit cu un singur produs nearomatic acidul shikimic (v. p. 425) (E. L. Tatum și colab., 1954; B. D. Davis, 1955).

Un derivat încă neprecizat al acidului p-aminobenzoic pare să îndeplinească funcția de coenzimă în reacții enzimactice de hidroxilare a anilinei și a acidului antranilic (N.H. Sloan, 1953; W. G. McCullough, 1957).

Identificarea și dozarea acidului p-aminobenzoic se face prin metode chimice, colorimetrice, cât și prin metode microbiologice.

COENZIME ȘI VITAMINE CU STRUCTURĂ PORFIRINICĂ. După cum a fost amintit la descrierea unor cromoproteide (v. p. 306), cum sînt hemoglobina și cloroglobinele, substanțe cu structură porfirinică se găsesc și printre coenzime. Aceste coenzime și anume citocromii, citocromoxidazele, peroxidaza, citocromperoxidaza și catalaza conțin ca și hemul din hemoglobină fier în sistemul porfirinic.

Citocromi. Răspîndite în toate celulele animale și vegetale sînt o grupă de cromoproteide, care acționează ca enzime trasmițătoare de electroni (transelectronaze). Ele intervin în procesele oxidoreducătoare. Deoarece sînt substanțe colorate li s-a dat numele de citocromi (pigmenți celulari). Gruparea lor prostetică cu funcție de coenzimă este o hemoporfirină identică sau îndeaproape înrudită cu hemul din hemoglobină (v. p. 539).

După ce prezența unor substanțe cu spectre de absorbție apropiate de cele ale hemoglobinei a fost semnalată în țesuturi animale (C. A. Mc Munn, 1885), au fost găsiți citocromi și în plante, ca de ex. în tuberculele de cartofi și alte organe vegetale (D. Keilin, 1925). S-a constatat de curînd că există mai mulți citocromi care se deosebesc prin unele proprietăți și detalii structurale, denumiți citocromi *a*, *b*, *c* etc.

Au fost găsiți citocromi în toate țesuturile plantelor superioare și în plantele inferioare (K. Bhagvat și R. Hill, 1951). Lipsite de citocromi sînt numai unele organisme unicelulare strict anaerobe.

Următorii citocromi au fost identificați în organismele vegetale:

citocrom <i>a</i>	citocrom <i>c</i>
citocrom <i>b</i>	citocrom <i>dh</i>
(citocrom <i>b₂</i>)	citocrom <i>f</i>
citocrom <i>b₆</i>	citocrom RHP

Citocromii se deosebesc prin proprietăți fizico-chimice, cum sînt greutatea moleculară, spectrele de absorbție, punctul izoelectric și potențialul lor redox, care sînt date în tabela 85.

Tabela 85

Citocromul	Greutate moleculară	Benzi de absorbție ale formelor reduse			Punct izoelectric	Potențial redox E'_0 la pH 7
		α portocaliu	β verde	γ albastru		
<i>a</i>	—	605	—	449 m μ	—	+0,290
<i>b</i>	—	563—567	530	433 „	—	—0,04
<i>b₂</i>	160 000	557	528	423,5 „	—	—
<i>b₆</i>	—	563	—	—	—	—0,07
<i>c</i>	{ 13 000 — 16 500	550	522	417 m μ	10,05	+0,265
<i>f</i>	{ 110 000 13 000	555	533	—	4,7	+0,365 +0,355
RHP	{ 28 000 35 000	565,547	—	430,423 m μ	4,3 5,5	—0,008 —0,005

Pentru identificarea și determinarea citocromilor sînt de importanță deosebită spectrele de absorbție. Citocromii prezintă cîte o bandă de absorbție principală în portocaliu, verde și albastru, notate cu α , β și γ .

În regnul vegetal se găsesc citocromi în cantitate mai mare în drojdie și în frunzele verzi ale plantelor. Cantitatea de citocromi din frunze este de 5—6 ori mai mică decît aceea din drojdie. Alte organe ale plantelor sînt mai sărace în citocromi.

Toți citocromii există sub o formă redusă cu Fe^{2+} și o formă oxidată cu Fe^{3+} . În celulele vii predomină forma redusă.

În timpul din urmă au fost obținuți citocromi vegetali în stare cristalină, de exemplu din drojdie, în cantități de 50 mg din 0,3 kg drojdie uscată (B. Hagihara și colab., 1956), alge marine (S. Katoh, 1960) și din *Rhodospirillum rubrum* (M. D. Kamen și colab., 1961).

Cel mai bine studiat este citocromul *c*, care a fost izolat în stare pură mai întîi din mușchii inimii de cal și de bovine în cantități suficiente care să permită studiul proprietăților și al structurii (H. Theorell, 1913). Extragerea se face cu o soluție diluată de acid tricloracetic, urmată de precipitare fracționată cu sulfat de amoniu.

Citocromul *c* pur se prezintă sub formă de pulbere roșie, cu un conținut în fier de 0,47%. Greutățile moleculare ale preparatelor de origine diferită variază în limitele arătate în tabela 85, dar sînt în general pentru preparatele foarte pure mai apropiate de valoarea superioară (H. Theorell și A. Akesson, 1939).

În contact cu aerul citocromul *c* se comportă ca o substanță neautooxidabilă. În stare redusă nu reacționează cu CO și $\text{CN}^\ominus$, în stare oxidată se combină însă cu NO , $\text{CN}^\ominus$ și $\text{N}_3^\ominus$ (B. L. Horecker și colab., 1946, 1948). În apă este destul de solubil.

Sub acțiunea acidului bromhidric în acid acetic glacial citocromul *c* a putut fi separat în apoenzimă de natură proteică și coenzimă. Prin spectrele ei de absorbție și comportările chimice coenzima s-a dovedit a fi o hemoporfirină (R. Hill și D. Keilin, 1930; K. Zeile și F. Reuter, 1933).

Tabela 86

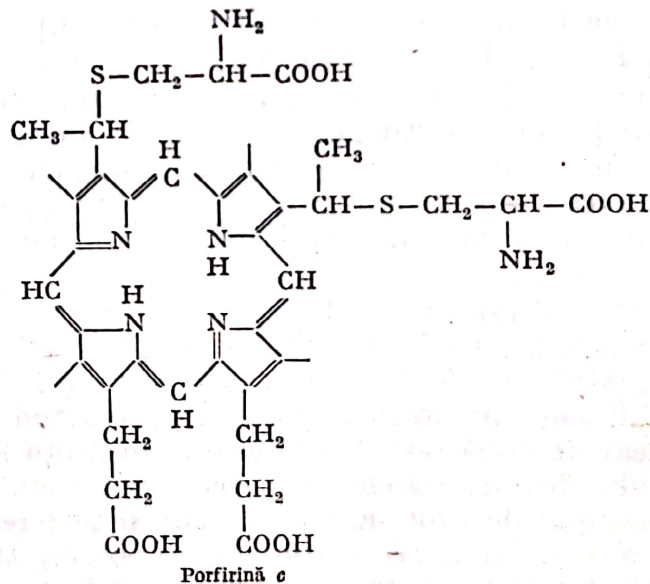
Resturile de aminoacizi din citocrom *c*-proteidă

Aminoacidul (rest)	Moli/Moleculă	Grupul de aminoacizi (resturi)	Moli/Moleculă
Arginină	2	Acid asparagic, acid glutamic	19
Cisteină	2—3		
Histidină	3	Fenilalanină, izoleucină, leucină	9
Lisină	22		
		Alanină, glicocol, hidroxiprolină, valină	33
Metionină	2		
Tirosină	4		
Triptofan	1		

Prin aplicarea metodelor generale de cercetare a proteidelor a fost stabilită natura și raportul molar al resturilor de aminoacizi din apoenzimă, care sînt redată în tabela 86 (H. Theorell și A. Akesson, 1941; K. Takahashi și colab., 1959).

Conținutul ridicat în lizină este motivul pentru care punctul izoelectric al citocromului *c* este situat în domeniul alcalin, după cum se vede în tabela 86. În molecula proteidei există cu 9 sau 12 grupări —NH_2 libere mai multe decît ar corespunde la cele 22 resturi de lizină, de unde se deduce că apoenzima ar fi formată din mai multe lanțuri peptidice.

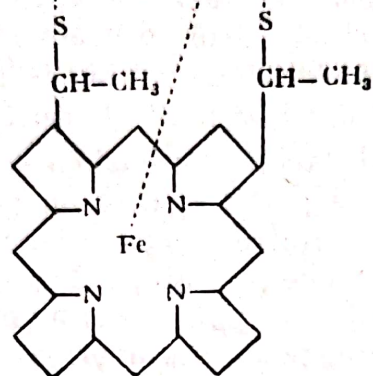
Prin hidroliza menajată acidă sau enzimatică a citocromului *c* s-au obținut produși de degradare parțială, care au permis să se stabilească natura mai exactă a legăturii dintre coenzima heminică și apoenzima proteică (H. Theorell, 1937; K. Zeile și colab., 1939/40; H. Tuppy și G. Bodo, 1954; S. Paleur și colab., 1955). S-a putut izola un produs numit porfirină *c* în care cele două grupări vinilice ale protoporfirinei (v. p. 543) sînt transformate în grupări α -tioetilice datorită cuplării lor cu cîte o moleculă de cisteină, după cum se vede din formula de mai jos. Porfirina *c* este optic activă. Un stereoizomer al porfirinei *c* a fost obținut sintetic prin reacția dintre produsul de adiție a acidului bromhidric la protoporfirină cu clorhidratul de cisteină.



Izolarea porfirinei *c* dovedește că în citocromul *c* există legături prin punți de sulf între coenzima heminică și resturi de cisteină din apoenzimă. Aceasta a fost confirmată și prin obținerea unei hemopeptide prin hidroliza menajată a citocromului *c*, în care hemoporfirina este legată prin

punți de sulf aparținând resturilor de cisteină a unei dodecilpolipeptide, formată din resturile de aminoacizi cu secvența arătată în următoarea formulă schematică

Val-Glu-Lis-Cist - Ala - Glu - Cist-His-Treo-Val-Glu-Lis



Citocrom c hemopeptidă

(Ala = alanină,
Cist = cisteină,
Glu = glutamină,
His = histidină

Lis = lizină
Treo = treonină,
Val = valină).

S-a mai stabilit că atomul de fier bivalent în citocromul redus este și el legat coordinativ de restul de histidină din polipeptidă și anume de atomul de azot iminic al restului de histidină.

Cercetări mai amănunțite privind proprietățile chimice și fizice ale citocromului *c* și ale hemopeptidei citocromului *c* au dus la elaborarea unui model spațial al moleculei hemopeptidei (H. Theorell și colab., 1940/41, 1955) și la obținerea unei imagini complete asupra legăturii dintre coenzimă și apoenzimă, care permite explicarea mecanismului de funcționare a citocromilor.

În condițiile existente în celulele vii, atomul de fier al citocrom *c*-hemoporfirinei este legat coordinativ de două resturi de histidină, ceea ce face ca toate posibilitățile de legături ale atomului de fier să fie satisfăcute. Dacă ne imaginăm nucleul porfirinic ca avînd forma unui disc, acesta este flancat de două resturi proteice la distanța legăturilor coordinative ale atomului de fier. S-a emis și părerea că atomul de fier ar fi legat coordinativ de atomul de azot iminic al unui singur rest de histidină și de o grupare —NH_2 a lisinei (E. Margoliash și colab., 1959). Satisfacerea tuturor posibilităților de legătură ale fierului prin fixarea lui de atomii de resturilor de histidină, explică proprietățile citocromului *c* redus arătate mai sus, de a nu reacționa cu CO și HCN și de a nu fixa oxigen prin autooxidare. La citocromii autooxidabili, care reacționează și cu CO și HCN, există probabil numai o legătură coordinativă între Fe și un singur rest de histidină.

Citocromul *c* oxidat, deci fericitocromul se combină cu $\text{CN}^\ominus$ și $\text{N}_3^\ominus$, datorită ruperii uneia din legăturile dintre atomul de fier și restul de histidină (P. George și R. L. J. Lyster, 1958). Ruperea unei astfel de legături are loc și în soluții alcaline (P. George și colab., 1961).

Legătura dintre atomul de fier și gruparea iminică a resturilor de histidină contribuie probabil la funcționarea citocromilor ca transelectronaze. De fapt există indicații că fracțiunea proteică a citocromului *c* nu este numai un suport pasiv al coenzimei, ci constituie prin componenta histidinică un partener activ în funcționarea coenzimei ca transelectronază. Nucleele imidazolice histidinice împreună cu atomul de fier legat coordinativ, pot suferi o redistribuire a electronilor.

S-a găsit că susceptibilitatea magnetică a citocromului *c* variază în funcție de hidratare (R. Lumry și colab., 1962).

Citocromul *c* din plante pare să se deosebească întrucâtva de citocromul *c* de origine animală. S-a găsit de exemplu că citocromul *c* din germenii de grâu nu poate fi extras cu acid tricloracetic (D. R. Goddard, 1944), iar cel din *Rhodospirillum rubrum* nu este oxidat de citocrom *c*-oxidaza de origine animală (L. P. Vernon și colab., 1953).

În cromoforii bacteriilor fotosintetizante se găsesc de asemenea citocromi de tipul *c*. Cei din *Chromatium*, cu o greutate moleculară de 95 000, conțin trei grupări heminice în moleculă. Punctul izoelectric este situat la pH 5,5 și potențialul lor redox E'_0 (la pH 7) = + 0,010 V (R. G. Bartsch și M. D. Kamen, 1960). În *Rhodospirillum rubrum* a fost găsit un citocrom de tipul *c*, cu greutatea moleculară 12 000, punctul izoelectric situat la pH 6,4 și E'_0 (pH 7) = + 0,340 V. În moleculă se găsește o grupare heminică (T. Horio și M. D. Kamen, 1961).

Citocromi de tipul *c* au fost izolați și din celulele de *Euglena gracilis* (J. A. Gross și J. J. Wolken, 1960).

Citocromii din bacteriile fotosintetizante prezintă o bandă de absorbție la 550–553 mμ. Fracțiunea proteică conține ca și cea a citocromului *c* multă lizină (17–20 resturi) și cel puțin două resturi de histidină și două de cisteină la o grupare heminică (M. L. Coval și colab., 1961; R. G. Bartsch și colab., 1961). Legătura dintre hem și proteidă pare a fi analogă celeia din citocromul *c*. În citocromul din *Rhodospirillum rubrum* secvența aminoacizilor este aceeași ca și la citocromul *c* (S. Palfus și H. Tuppy, 1959).

Au mai fost izolați și cercetați citocromi de tipul *c* din numeroase alge (S. Katoh, 1959).

Proprietățile și structura celorlalți citocromi din plante sînt mai puțin bine cunoscute.

Citocromul *a* este foarte puțin studiat. El nu a putut fi obținut în stare pură (D. Keilin și E. F. Hartree, 1939). În amestec cu citocromii *b* și *c* a fost identificat în diferite organe vegetale. În stare impură, îndeosebi în amestec cu citocromoxidază (citocrom *a*₃, p. 662) el a fost izolat din

drojdie (D. Keilin, 1933), polen (K. Okomuki, 1939), germeni de grâu (D. R. Goddard, 1944), alge (E. Yakushiji, 1935), fungiile *Ustilagus sphaerogena* (J.R. Neillands, 1952) și alte materii vegetale. Ca și citocromul *c* citocromul *a* nu este autooxidabil. Gruparea prostetică a citocromului *a* are probabil o structură înrudită cu a clorocruorinei (v. p. 542).

Potențialul redox al citocromului *a* este la pH 7,4 cu 18 mV mai ridicat decât cel al citocromului *c* (K. Minnaert, 1960).

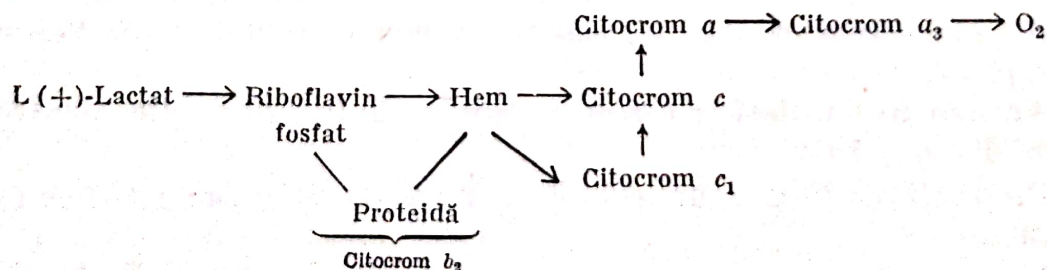
Citocromul *b* este considerat ca un citocrom care nu poate fi izolat în stare pură din celule (E. Yakushiji și T. Mori, 1937). El însoțește citocromii *a* și *c*, după cum este arătat mai sus la citocromul *a*. În cantitate mică citocromul *b* apare în cromatoforii bacteriilor fotosintetizante (L. P. Vernon și M. D. Kamen, 1954; F. R. Williams și L. P. Hager, 1960). Spre deosebire de citocromii *a* și *c*, citocromul *b* este autooxidabil. Gruparea prostetică este probabil identică cu hemul (S. J. Bach și colab., 1942; I. Huszák, 1942).

Citocromii *a* și *b* nu sînt solubili în apă.

Citocromul *b₂* a fost izolat în stare cristalină din mitocondriile de drojdie și găsit a fi identic cu L(+)-lactatdehidrogenază (C. A. Appleby și R. K. Morton, 1945, 1954, 1959/1960).

Se pare că citocromul *b₂* este singura enzimă cunoscută care dispune de două grupări prostetice, una din ele este o flavin-mononucleotidă, iar cealaltă o hemoporfirină, care determină caracterul de citocrom. S-au putut obține două tipuri de citocrom *b₂* cristalizat; tipul I conține și 5% acid desoxiribonucleic, tipul II este lipsit de ADN (R. K. Morton și K. Shepley, 1961). Raportul între cele două grupări prostetice este de 1 : 1, dar se pare că există două grupe flavinice și două heminice la o moleculă proteică. Grupele flavinice pot fi îndepărtate ușor obținîndu-se astfel hemoproteida. Se pare că în citocromul *b₂* are loc un transfer intramolecular de atomi de hidrogen sau de electroni de la grupările flavinice la cele heminice. Este puțin probabil ca un astfel de transfer să aibă loc între molecule diferite de citocrom *b₂* (T. Horio și colab., 1961).

Oxidarea L(+)-lactatului de către mitocondriile din *Saccharomyces cerevisiae*, crescut în condiții aerobe s-ar face prin următoarea catenă respiratorie (P. Chaix, 1961; R. K. Morton și J. Mc D. Armstrong, 1961)



Se pare că transferul intramolecular de hidrogen sau de electroni în citocromul *b₂* poate juca un rol și în transformarea ADP și ATP, care însoțește oxidarea acidului lactic (A. W. Linnane, 1960).

Un citocrom b_3 a fost găsit în frunze verzi (R. Hill și E. F. Hartree 1953; E. Boeri și colab., 1955).

În frunzele etiolate de orz și alte plante a fost identificat un citocrom b_6 , care nu a putut fi însă izolat. El este ușor autooxidabil (R. Hill, 1954). Recent a fost găsit în plante superioare încă un alt citocrom b , care se deosebește prin spectrul de absorbție de cei cunoscuți pînă în prezent (H. Shichi și D. P. Hackett, 1962).

În rădăcinile de grâu a fost găsit un citocrom dh , puțin bine studiat (H. Lundegardh, 1954).

Citocromul f este principala hemoproteidă din cloroplastele plantelor, algelor și protozoarelor verzi (R. Hill și E. F. Hartree, 1953). Există mai mulți citocromi f , considerați ca aparținînd tipului de citocrom c .

Citocromul f izolat din frunzele de *Sambucus* sp. și de *Petroselinum sativum*, cu greutatea moleculară 110 000 (v. tabela 85) conține pro moleculă 2 grupări heminice (H. E. Davenport și R. Hill, 1952).

În *Porphyra tenera* a fost găsit un citocrom f cu greutatea moleculară 13 000, care conține, ca și citocromul c , o grupare heminică în moleculă (S. Katoh, 1960).

Un alt citocrom f s-ar găsi în *Euglena gracilis* (M. Nishimura, 1959; J. A. Gross și J. J. Wolken, 1960).

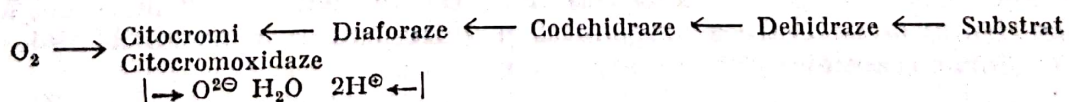
La nici un citocrom f nu s-a găsit un potențial redox mai mic de +0,300 V la pH 7. Conținutul cloroplastelor în citocromi f este de 1 mol la 300—400 moli clorofilă. În cloroplaste nu există o citocrom f -oxidază (R. Hill, 1958).

Citocromii f se pot extrage din frunze verzi cu etanol care conține amoniac.

Citocromul RHP (Rhodospirillum hem-proteidă) este un citocrom de tip special găsit în bacteriile fotosintetizante purpurii (M. D. Kamen și colab., 1954—1961). A fost obținut în stare cristalină din *Rhodospirillum rubrum*. Conține în moleculă 2 grupări heminice și are greutatea moleculară 28 000. Citocromul RHP din *Chromatium* are greutatea moleculară 35 000. Benzile de absorbție, punctul izoelectric și potențialul redox al acestor citocromi sînt date în tabela 85.

În bacteriile fotosintetizante *Chlorobium thiosulfatophilum* au fost găsiți doi citocromi neprecizați, în cantitate de 0,5% din substanța uscată (J. Gibson, 1961).

Citocromii constituie o verigă în lanțul de reacții enzimaticе ale procesului de respirație, care constă în esență în unirea hidrogenului unui substrat cu oxigenul în urma activării hidrogenului de către diaforaze (v. p. 633), codehidraze (v. p. 636) și dehidraze și în urma activării oxigenului prin participarea citocromilor și a citocromoxidazei, conform schemei generale



S-a admis că hidrogenul activat de dehidraze numite oxitrope, poate reacționa direct cu oxigenul fără intermediul citocromilor, cu formare de

H_2O_2 care este imediat descompusă de catalază (M. Dixon, 1929 ; W. Franke și K. Hasse, 1937). În cazul procesului de dehidrogenări reversibile ale acidului succinic în acid fumaric, în care intervin de asemenea citocromi (A. Szent-Györgyi, 1935—1937), intervine în mecanismul de transfer de electroni între citocromii *b* și *c* un transmitător de structură necunoscută, numit „factorul Slater” (E. C. Slater, 1948). Factorul Slater este numit și citocrom c_1 .

Citocromoxidaze. În mediile biologice oxidarea ferocitocromului *c*, care este după cum s-a arătat neautooxidabil *in vitro*, are loc sub acțiunea unei enzime de oxidare, numită astăzi citocromoxidază. Astfel de oxidaze au fost găsite încă mai de mult și numite indofenoloxidază (P. Ehrlich, 1885), ferment respirator (O. Warburg, 1924) și ferment respirator transmitător de oxigen (O. Warburg, 1932). Din comportările fizice, chimice și biologice ale acestor enzime a rezultat mai târziu că ele sînt una și aceeași enzimă, care a fost numită citocromoxidază (J. L. Melnick, 1941).

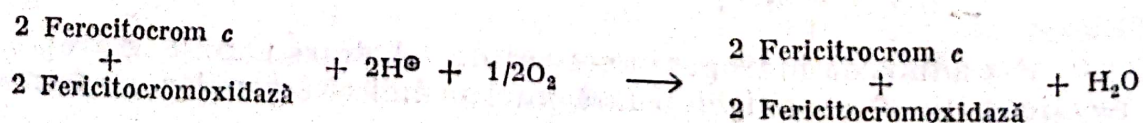
Cercetări mai exacte efectuate cu citocromul *a* brut au arătat că acesta nu este unitar, ci amestecat îndeosebi cu o componentă a_3 (D. Keilin și E. F. Hartree, 1939). Proprietățile citocromului a_3 , foarte asemănătoare cu cele ale citocromoxidazei, au permis să se emită părerea că cele două substanțe sînt identice. Există totuși unele deosebiri de comportare între citocromul a_3 și citocromoxidază. Astfel citocromoxidaza formează o combinație cu CO nestabilă la lumină, pe cînd combinația cu citocromul a_3 nu este sensibilă la lumină. Se admite totuși în baza altor proprietăți comune identitatea dintre citocromul a_3 și citocromoxidază.

Citocromoxidaza prezintă benzi de absorbție la 590 și 432 m μ și reacționează cu CO, $CN^\ominus$ și $N_3^\ominus$ de unde rezultă că gruparea ei prostetică este o hemoporfirină, probabil identică sau apropiată de structura clorocruorinei (v. p. 542). Pentru greutatea moleculară a citocromoxidazei s-au găsit valori între 72 000 și 93 000 (R. S. Criddle și R. M. Bock, 1959 ; K. S. Ambe și A. Vesikataraman, 1959).

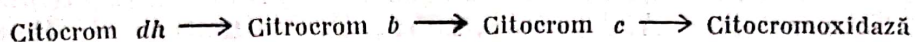
Cercetări sistematice asupra existenței citocromoxidazei în plante au arătat că ea se găsește în toate organele, fructe, frunze, rădăcini, tubercule etc. (G. C. Webster, 1952). Ea apare în celule sub două forme, una legată de organoide din celulă, cealaltă în citoplasmă (B. A. Rubin și M. E. Ladighina, 1956).

Se pare că în plante există citocromoxidaze diferite. De exemplu în *Rhodospirillum rubrum* au fost găsite două citocromoxidaze, dintre care una, care este inactivată de $CN^\ominus$, este activă numai la întuneric și alta numai la lumină (M. D. Kamen și colab., 1954—1957). În stare cristalină citocromoxidaza a fost obținută recent din *Pseudomonas aeruginosa* (T. Horio și colab., 1962 ; T. Yamanaka și colab., 1962).

Acțiunea citocromoxidazelor constă în transferul de electroni, primiți de la citocromi, la oxigenul molecular. Ei intervin deci ca o ultimă verigă în mecanismul de activare a oxigenului și hidrogenului în oxidările biologice, conform reacției



Citocromoxidaza a fost găsită în frunzele verzi și în rădăcinile cerealelor, unde se admite că există un sistem transportor de electroni format din citocromi și citocromoxidază în următoarea succesiune (H. Lundegardh, 1954)



Citocromoxidaza formează cu citocromul *c* o combinație labilă. Se pare că un complex citocromoxidază - ferocitocrom *c* este activ în transferul de electroni (P. Nicholls, 1961).

S-a constatat că citocromoxidaza este activată de către catalază (T. Yamanaka și colab., 1961).

Citocrom *c*-oxidaza de origine animală conține Cu, care este puternic legat de fracțiunea proteică. Separarea lui nu reușește decât sub acțiunea unor reactivi energici (R. H. Sands și R. Beinert, 1959/60; S. Takemori, 1960). Cuprul participă la transferul de electroni. În citocromoxidaza oxidată cuprul este bivalent și poate fi redus de diferiți agenți reducători.

S-a găsit că 80 % din respirația embrionilor izolați din semințe are loc prin sistemul citocromi-citocromoxidază (W. O. James, 1953).

În *Rhodospirillum rubrum* se găsește o citocrom *c*-reductază, aparținând piridin-nucleotid-flavoproteidelor. Se pare că citocrom *c*-reductaza intervine în procesul de transport de electroni care este cuplat cu procesul de fotofosforilare (D. I. Arnon și colab., 1959; T. Horio și M. D. Kamen, 1960).

S-au emis o serie de ipoteze asupra participării citocromilor și citocromoxidazelor în procesul de fotosinteză. Indicații asupra unei interacțiuni între citocromi și clorofile au fost obținute în cercetări executate cu suspensii de *Chromatium* (R. Hill și F. Bendall, 1960; J. M. Olson și B. Chance, 1960). Pare posibil că citocromii *f* și *b₆* ar constitui verigi de legătură în transferul de electroni inițiat de absorbția de lumină. Deocamdată datele experimentale disponibile nu permit însă definirea mai exactă a rolului jucat de citocromi și citocromoxidaze în procesul de fotosinteză.

În studiul mecanismului de funcționare a citocromilor și a citocromoxidazei s-a utilizat recent spectroscopia de rezonanță paramagnetică (H. Beinert, 1962).

Citocromii se pot identifica în țesuturile vegetale prin spectrele lor de absorbție caracteristice. În cazul organelor verzi ale plantelor este necesară o separare prealabilă prin extracție a clorofilei și a carotinoidelor (R. Hill și R. Scarisbrick, 1951). Citocromul *c* se obține cel mai bine din mușchii inimii prin purificare pe coloană de schimbători de ioni (D. Keilin și E. F. Hartree, 1945; E. Margoliash, 1952, 1954). Pentru citocromul *f* a fost descrisă o metodă de izolare din frunze de *Petroselinum sativum* (N. E. Davenport și E. Hill, 1952).

Determinarea cantitativă a citocromilor se face spectrofotometric (E. C. Slater, 1949).

Citocromoxidaza se izolează cel mai bine din mușchii inimii (D. Keilin și E. F. Hartree, 1947). Din țesuturile vegetale citocromoxidaza se poate

extrage cu apă în prezență de Na_2HPO_4 (K. Bhagvat și R. Hill, 1951; G. C. Webster, 1952). Dozarea citocromoxidazei se face cel mai bine prin metode manometrice, măsurând cantitatea de oxigen absorbită de sistemul citocromoxidază + citocrom *c* + citocrom *c* reducător (E. C. Slater, 1949; G. C. Webster, 1952/53). Au fost descrise și metode spectrofotometrice (S. J. Cooperstein și A. Lazarov, 1951) și colorimetrice (F. G. Smith și E. Stotz, 1949) pentru aprecierea cantitativă a citocromoxidazei.

Peroxidaze. Dintre toate cromoproteidele care conțin o grupare prostetică formată dintr-o porfirină cu fier, peroxidazele par să fie cele mai răspândite în plante (R. Scarisbrick, 1947). Cea mai de mult cunoscută și mai bine studiată peroxidază este aceea izolată mai întâi din rădăcinile de *Cochlearia armoracia* (R. Willstätter și A. Stoll, 1918). Mai târziu, peroxidaza a fost izolată din *Cochlearia* în stare cristalină (H. Theorell, 1942) și sub formă amorfă, dar cu activitate ridicată (D. Keilin și E. F. Hartree, 1951; R. H. Kenten și P. J. G. Mann, 1954). În stare cristalină peroxidaza a fost obținută și din germenii de grâu (K. Tagawa și M. Shin, 1959). În soluție peroxidaza a fost obținută din rădăcinile de *Raphanus acanthiformis* și gumele de *Rhus succedanea* (E. Yakushiji, 1939), frunzele de fasole (R. Hill și R. Scarisbrick, 1951) etc. Ea este o enzimă intracelulară. În unele organe vegetale, ca de exemplu în mere, tubercule de cartofi etc., există în cantitate mare o altă oxidază și anume fenoloxidaza. Pe când organele vegetale care conțin în primul rând peroxidază nu-și modifică culoarea atunci când sînt mărunțite în prezența oxigenului atmosferic, organele vegetale care conțin polifenoloxidază se închid în aceste condiții repede la culoare.

Peroxidaza a putut fi scindată prin tratare cu HCl-acetonă în fracțiunea proteică și coenzimă, care a fost dovedită a fi o hemoporfirină (H. Theorell, 1940). Prin reunificarea celor două componente în soluție apoasă neutră s-a obținut din nou o cromoproteidă cu activitate practic identică cu a peroxidazei.

Conținutul peroxidazei în hemoporfirină este de 1,48—1,61%, iar conținutul în Fe de 0,127—0,138%. Greutatea moleculară determinată prin metoda sedimentării și a difuziunii a dat pentru preparate pure valori între 39 000 și 44 000 (H. Theorell, 1942; D. Keilin și E. F. Hartree, 1951). Punctul izoelectric al peroxidazei este situat la pH 7,2.

Soluțiile acide de culoare roșie-brună ale peroxidazei prezintă un spectru de absorbție foarte apropiat de cel al methemoglobinei, cu benzi de absorbție la 645, 583, 548, 498, 640 (550), 500, 402, 270 m μ ; benzile de absorbție a soluțiilor alcaline, de culoare roșie sînt situate la 583, 549 m μ . De aici s-a dedus că fierul se găsește în peroxidază sub formă trivalentă. Molecula este paramagnetică, ceea ce dovedește că fierul este legat ionic (H. Theorell, 1942). Peroxidaza reacționează cu CO, ceea ce duce la dispariția paramagnetismului, legăturile devenind coordinative ca și la combinația CO-hemoglobină. De atomul de fier se găsește legată ionic o grupare OH, ceea ce denotă caracterul de hematină (p. 510) al coenzimei peroxidazei.

În fracțiunea proteică a peroxidazei din *Cochlearia* au fost găsite prin analiză pro moleculă 18 mol arginină, 12 mol lisină și 2 mol histidină (H. Theorell și A. Akeson, 1942).

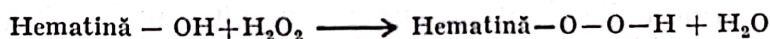
Nu se cunoaște cu precizie natura legăturii dintre hematină și suportul proteic în peroxidază, dar există indicații că ar exista o legătură de natură ionică între una din grupările carboxilice ale hematinei și proteidă.

În unele cazuri peroxidaza este însoțită, în cantități mici, de altă enzimă înrudită care a fost numită paraperoxidază (H. Theorell, 1940, 1942). Aceasta prezintă un spectru de absorbție cu benzi la 575, 540, 420, 370, 280 mμ. Punctul izoelectric este situat la pH 10. Se pare că paraperoxidaza reprezintă un produs de transformare al peroxidazei.

O peroxidază puțin cercetată a fost găsită și în drojdie (A.M. Altschul și colab., 1939).

Peroxidazele catalizează reacția dintre oxigen peroxidic și un substrat acceptor de oxigen peroxidic sau donor de hidrogen. Cu 1 mol H_2O_2 peroxidazele dau o combinație (I) verde cu o bandă de absorbție la 658 mμ, care se transformă repede într-una (II) roșie, care absoarbe la 561, 530 mμ. Cu 100 mol H_2O_2 s-a obținut o combinație (III), care absoarbe la 583, 545 mμ (D. Keilin și T. Mann, 1937; H. Theorell, 1943). Concentrații mai mari de H_2O_2 distrug enzima. În combinația I fierul este probabil legat ionic, iar în combinația II este legat covalent.

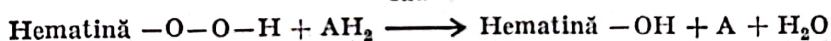
Formarea combinațiilor peroxidază- H_2O_2 I și II se poate reprezenta precum urmează



Combinația cu H_2O_2 reacționează imediat cu un substrat acceptor de oxigen peroxidic sau donor de H_2 , regenerînd peroxidaza



sau



Peroxidazele catalizează și reacția de reducere a citocromului *c* în prezență de H_2O_2 și donori de hidrogen, cît și reacția de hidroxilare a unor compuși aromatici în prezență de O_2 și acid dihidroxifumaric. Prin spectroscopie de rezonanță paramagnetică electronică s-a dovedit că în toate reacțiile catalizate de peroxidaze apar radicali liberi ai donorigilor de hidrogen (I. Yamazaki, 1961).

În decursul acestor reacții fierul rămîne în stare trivalentă, ceea ce explică blocarea catalizei de către reactivi caracteristici fierului trivalent, ca $CN^\ominus$ sau $F^\ominus$. Ca donori de hidrogen în reacția de mai sus pot servi pirogalolul, care este oxidat la purpurogalină galben portocalie, apoi guajacolul, o-cresolul, leucoderivatul verdei de malachit, p-fenilendiamina, α -naftolul etc. Aceste reacții stau la baza determinării cantitative a peroxidazei din țesuturi vegetale (R. Willstätter și A. Stoll, 1918; K. A. C. Elliott și D. Keilin, 1934; J. B. Sumner și E. C. Gjessing, 1943; A. Purr, 1950; A. N. Boiarkin, 1951 ș.a.).

Peroxidaza manifestă și proprietăți de oxidază, de exemplu poate cataliza reacția de oxidare a fluoroglucinei de către oxigenul molecular (T. M. Ivanova și B. A. Rubin, 1962).

Peroxidaza poate fi identificată ușor cu ajutorul unei fișii de hîrtie de filtru care a fost tratată cu o-toluidină și un peroxid, ca de exemplu peroxid de uree. Peroxidaza activă colorează fișia în albastru intens.

Din drojdie a fost izolată o enzimă de natură peroxidazică numită **citocromperoxidază**, care este o hemoproteidă cu un conținut de 1% hemină (A. M. Altschul și colab., 1939/40 ; 1942). Benzile de absorbție sînt situate la 620, (640), 500, 410, (402) mμ.

Cu apa oxigenată formează o singură combinație care conține 1 mol H_2O_2 la 1 atom Fe.

Rolul fiziologic al citocromperoxidazei nu este încă precizat. Ea acționează asupra citocromului c. Spre deosebire de peroxidază citocromperoxidaza nu reacționează cu pirogalolul. Activitatea ei este anihilată de catalază, astfel încît ea nu poate să apară decît în țesuturi lipsite sau foarte sărace în catalază.

Catalaze. În toate celulele vegetale se găsește o endoenzimă care catalizează descompunerea apei oxigenate, numită catalază. Existența ei în organe animale și vegetale bănuită încă mai de mult (S. Heunighs, 1926 ; H. v. Euler și K. Josephson, 1927), a fost dovedită prin izolarea ei mai întîi sub formă de soluție din plantule de bostan (K. Zeile și H. Hellström, 1930) și apoi sub formă cristalină din ficatul de vită (J. B. Sumner și A. L. Douner, 1937). Aceste preparate de catalază sînt identice cu cele găsite în alte organe ale plantelor superioare, cît și în drojdii (J. B. Sumner și E. B. Sisler, 1946) și bacterii (D. Herbert și A. J. Pinsent, 1948). Conținutul în catalază al plantelor se modifică mult în timpul germinației semințelor și în decursul creșterii plantelor (M. Gračanin, 1926 ; T. Deleanu și colab., 1937).

În frunzele verzi ale plantelor catalaza se găsește acumulată în cloroplaste (R. Scarisbrick, 1947).

Catalaza a fost găsită și în bacteriile fotosintetizante *Chromatium* (J. W. Newton și M. D. Kamen, încă nepublicat).

Structura și acțiunea catalazei au fost studiate în primul rînd pe preparate de origine animală, deoarece catalaza se găsește în țesuturi animale în concentrații mai mari și se pare sub o formă mai stabilă decît în țesuturile vegetale. S-au obținut totuși și din materii vegetale preparate de catalază de un grad înalt de puritate, ca de exemplu din frunzele de spanac (A. W. Galston și colab., 1951).

În timpul din urmă catalaza a putut fi obținută în stare cristalină (S. J. Manoiloș și colab., 1961).

Catalaza vegetală este ușor solubilă în apă. În comparație cu peroxidaza este mai termolabilă, fiind repede distrusă la temperaturi peste 60°C. Catalaza din plantele tinere este mai termorezistentă decît aceea din plantele mature și bătrîne (F. A. Dorojanevskaia, 1956). Ea este de asemenea puțin rezistentă față de agenți chimici. La pH sub 5,3 devine repede inactivă, de asemenea la pH peste 8,9.

Determinările de greutate moleculară cu ajutorul metodei sedimentării au dat, pentru catalaze de origini diferite, valori concordante de circa 240 000 (K. Agner, 1938 ; J. B. Sumner și N. Gralén, 1938 ; R. Cecil și

A. G. Ogston, 1948). De aici se calculează 4 grupări heminice pentru o moleculă de enzimă.

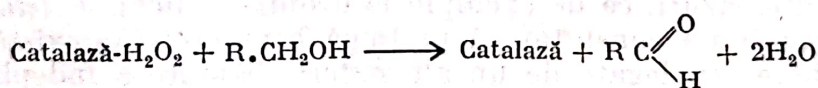
Benzile de absorbție la 623, 536, 400, 280 mμ și comportările catalazei față de reactivi caracteristici pentru ferihemine, dovedesc că gruparea prostetică este o hemină cu fier trivalent. Prin tratare cu H₂S se obține o combinație catalază -SH₂, din care se obține în urma eliminării hidrogenului sulfurat cu un curent de gaz lipsit de O₂, catalaza cu Fe²⁺, pe care oxigenul o reoxidează la combinația cu Fe³⁺ (K. Zeile și colab., 1940).

Catalaza formează cu H₂O₂ o combinație în care cei 4 atomi de fier fixează câte o grupare peroxidică. Din combinația catalază -4CN⁺ se obține sub acțiunea apei oxigenate o dislocare a unei grupe CN⁺ de către H₂O₂ (B. Chance, 1947). Cu alchilhidroperoxizi se obține o combinație hidroperoxidică verde, care se transformă într-o combinație hidroperoxidică roșie.

Din determinări magnetometrice se deduce existența la catalază și la combinațiile ei cu HCN și F₂, a unor legături ionice ale Fe³⁺ cu 5 electroni impari, ca și în cazul peroxidazei (H. Theorell și K. Agner, 1942). Analogie cu peroxidaza există și cu privire la prezența unei grupe -OH la fiecare atom de fier, care poate fi înlocuită cu alți anioni.

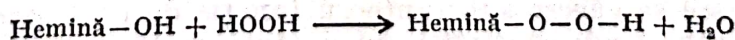
Deoarece separarea catalazei în apo- și coenzimă întâmpină dificultăți, nu se cunoaște natura legăturii dintre cele două componente.

Acțiunea biologică a catalazei se manifestă în două direcții, una de catalizare a descompunerii apei oxigenate și alta, numită acțiune peroxidazică, de transmitere a oxigenului peroxidic unui acceptor potrivit (D. Keilin și E. F. Hartree, 1936, 1945; B. Chance, 1947). Substraturi capabile de a fi oxidate *in vitro* prin acțiunea peroxidazică a catalazei sînt alcoolii inferiori, ca alcoolul metilic, etilic, n-propilic, izobutlic, glicolul și colamina. Schematic reacția de oxidare a unui alcool de către catalază poate fi reprezentată precum urmează

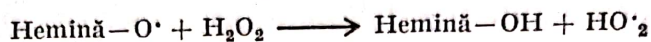
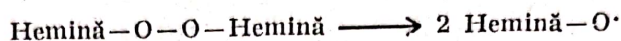
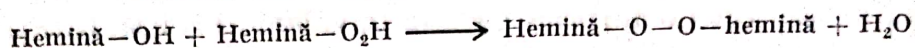


Mecanismul mai exact al acestei reacții nu este încă cunoscut. Reacția are loc în prezența unor cantități mici de H₂O₂, ceea ce pare să indice că ea constituie principala acțiune a catalazei în celulele vii.

În prezența apei oxigenate în concentrație mai mare catalaza transmite oxigenul peroxidic moleculelor de apă oxigenată, care este astfel descompusă cu eliberare de oxigen, într-o succesiune de reacții, cărora li se poate da următoarea reprezentare schematică



S-a admis că mecanismul mai intim al acestei reacții ar fi următorul (P. V. Afanasiev și A. I. Șulmina, 1957)



Se constată diferențe în intensitatea activității catalazei și a peroxidazei în diferitele organe ale aceleiași plante și în diferitele stadii de dezvoltare (G. Ch. Molotkovski și M. M. Budsanivski, 1961).

În ceea ce privește natura substanțelor care sînt oxidate în organismele vegetale prin acțiunea peroxidazică a catalazei se cunoaște foarte puțin.

Substratul asupra căruia acționează catalaza, apa oxigenată, apare în țesuturile vegetale îndeosebi în urma unor degradări oxidative. Cu ajutorul unui reactiv specific, hidroxidul de ceriu trivalent (H. Wieland și B. Rosenfeld, 1930), s-a putut demonstra că apa oxigenată apare la oxidări enzimatice, ca de exemplu a aminoacizilor, aminelor și diaminelor (W. Tabor, 1951).

Acțiunea catalazei este inhibată reversibil de către CO_2 . Oxigenul anihilează acțiunea bioxidului de carbon (H. Mitsuda și colab., 1958).

S-a constatat că la tratarea multor preparate de catalază cu diferiți reactivi, în încercările de a separa gruparea prostetică, se obține și biliverdină (v. p. 545) (K. G. Stern, 1935/36; R. Lemberg și colab., 1937, 1939; A. L. Dounce și colab., 1939; K. Agner, 1942). S-a crezut că biliverdina s-ar găsi asociată cu catalaza, dar cercetări ulterioare au arătat că apariția ei se datorește acțiunii agenților chimici. În anumite condiții formarea biliverdinei poate fi evitată.

În multe cazuri, ca de exemplu la drojdie, ridichi, *Boletus badius* și *Proteus vulgaris* s-a constatat că pe lângă hemoproteide există și hemoporfirine libere sau legate de un alt suport, bănuite a îndeplini acțiuni enzimatice analoge cu cele exercitate de catalaze sau peroxidaze (H. Fischer și F. Schwerdtel, 1928; K. Zeile, 1931; D. Keilin și T. Mann, 1937; H. D. Hobermann și D. Rittenberg, 1943).

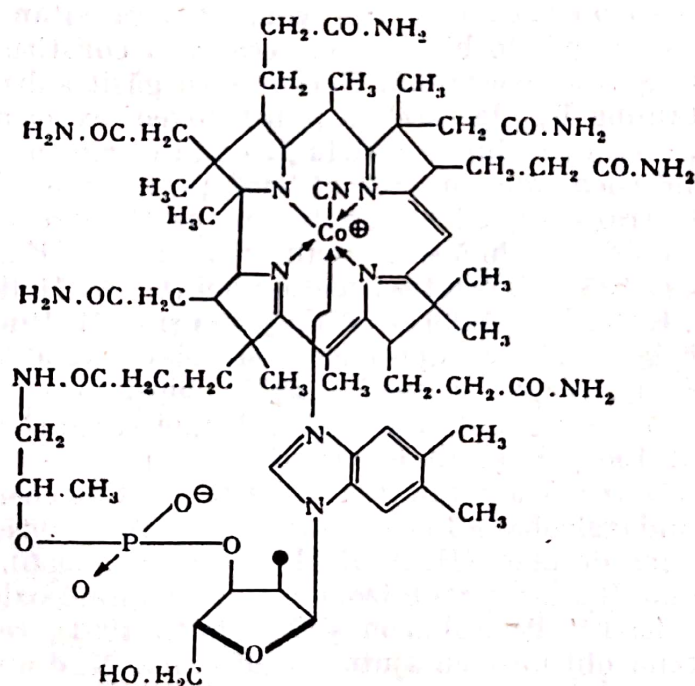
Catalazele se extrag din țesuturi vegetale cu soluții tampon și se determină cu ajutorul reacției de descompunere catalitică a apei oxigenate (H. v. Euler, 1934; R. K. Bonnichsen și colab., 1947) sau a unei soluții de perborat (R. N. Feinstein, 1949). Au fost indicate și metodele manometrice (A. M. Altschul și colab., 1948; R. E. Greenfeld și V. E. Price, 1954) și spectrofotometrice (R. F. Beers și I. W. Sizer, 1952).

Cobamide (cobalamide). În unele organe animale și în plante inferioare se găsesc substanțe cu funcție de coenzime și vitamine, de structură complexă, conținând cobalt într-un macrociclu cu 4 atomi de azot, înrudit cu ciclul porfinic (p. 520), numit corrină. Din cauza pre-

zenței cobaltului și a unor substituenți de natură amidică în nucleul corrinic substanțele au primit numele de cobamide, cobalamide sau mai puțin corect cobalamine.

Vitamina B_{12} , numită și ciano-cobamidă sau factor antipernicios, a fost găsită mai întâi în ficat și obținută din extracte hepatice sub formă de ace mici de culoare roșie (E. L. Rickes și colab., 1948; E. L. Smith și L. F. J. Parker, 1948). Substanța a fost găsită apoi în mediile de cultură de *Streptomyces griseus* (E. L. Rickes și colab., 1948) și de alte microorganisme, ca *Aerobacter aerogenes*, *Bacillus megathericum*, *Streptomyces aureofaciens* (E. R. Halbrook și colab., 1950), numeroase alte bacterii (E. R. Witkens și colab., 1954) și în numeroase alge și bacterii marine (L. E. Ericson și colab., 1953/54; F. Brown și colab., 1956; L. S. Kuțeva și V. N. Bukin, 1957). Prezența vitaminei B_{12} a fost semnalată și în *Pisum sativum* (L. Fries, 1962).

Structura complexă a vitaminei B_{12} a putut fi lămurită după cercetări mai îndelungate, care s-au concentrat asupra produșilor de hidroliză, degradare și sinteză parțială. Molecula cuprinde următoarele unități structurale: un nucleu corrinic substituit cu grupări amidice, conținând



Vitamina B_{12}

cobalt de care este legat grupul cian, un nucleu 5,6-dimetilbenzimidazolic și câte un rest de D-ribofuranoză, acid fosforic și 1-amino-2-propanol, legate între ele după cum se vede din formula de mai sus (R. Bonnet și colab., 1955; A. Todd și colab., 1955; D. C. Hodgkin și colab., 1956).

Vitamina B_{12} cristalizează din acetona sub formă de ace mici roșii, fără p.t. caracteristic, solubile în apă, $[\alpha]_{D}^{25} -59^{\circ} (\pm 9^{\circ})$.

Pentru unele microorganisme, ca de exemplu pentru *Lactobacillus leichmanii* și *lactis*, vitamina B_{12} constituie factor de creștere. Pentru om

și animalele superioare funcția ei vitaminică se manifestă în primul rând ca factor antianemic și stimulator al creșterii.

Vitamina B_{12} se prepară din materiale de origine animală bogate în această substanță sau mai bine din culturile de *Streptomyces griseus*. Ea a fost obținută și prin sinteză totală.

Dozarea vitaminei B_{12} se face mai bine prin metode microbiologice.

Din mediile de cultură *Streptomyces aureofaciens* și *griseus* au fost izolate substanțe cu structură foarte apropiată de aceea a vitaminei B_{12} , care au fost denumite vitamină B_{12b} și B_{12c} (J. V. Pierce și colab., 1949/50; E. A. Kaczka și colab., 1951; E. L. Smith, 1951). Vitamina B_{12b} , numită și hidroxo-cobamidă sau aquo-cobamidă se deosebește de vitamina B_{12} numai prin aceea că în locul grupei $-\text{CN}$ se găsește $-\text{OH}$.

În unele alge a fost semnalată o substanță înrudită, numită vitamina B_{12d} (Z. G. Banhidi și L. E. Ericson, 1954).

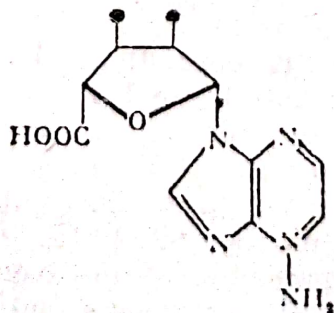
Vitamina B_{12} — factor III se deosebește de vitamina B_{12} prin aceea că în loc de 5,6-dimetilbenzimidazol conține hidroxibenzimidazol, gruparea $-\text{OH}$ găsindu-se în poziția 5 în raport cu componenta glucidică (W. Friedrich și K. Bernhauer, 1955/56).

Cobamid-coenzime. S-a constatat că vitamina B_{12} intervine într-o serie întreagă de biosinteze, ceea ce a constituit indicații că ea ar exercita funcția de coenzimă. Recent s-au găsit substanțe înrudite structural cu vitamina B_{12} , la care s-a putut dovedi experimental funcția lor de coenzime, ceea ce a dus la concluzia că în organismele vii există o grupă de cobamid-coenzime, în prezent încă puțin cunoscute.

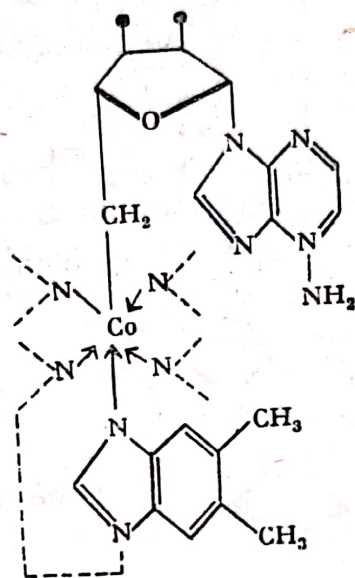
Principalele transformări metabolice cu participarea vitaminei B_{12} în care ea joacă rol de coenzimă sînt: reducerea unor disulfuri (J. W. Dubnoff și E. Bartroy, 1956), biosinteza metioninei (C. W. Helleiner și D. D. Woods, 1956; R. L. Kisliuc, 1960; S. Takayama și J. M. Buchanan, 1960), formarea desoxiribozei (B. S. Schweigert și colab., 1956/57), biosinteza unor proteide (S. R. Wagle și colab., 1957), biosinteza timinei (J. S. Dinning și R. S. Young, 1959), degradarea lisinei cauzată de *Clostridium* (T. C. Stadtman, 1962/63) și altele arătate mai jos.

Forma de coenzimă a vitaminei B_{12} este numită coenzimă B_{12} sau 5,6-dimetilbenzimidazolcobamid-coenzimă. Ea a fost obținută în stare cristalină, sub formă de plăci (H. A. Barker și colab., 1960).

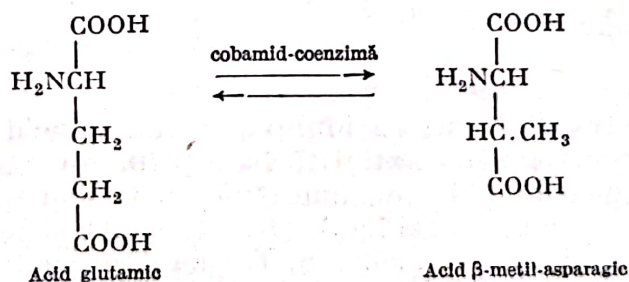
Din coenzima B_{12} s-a putut izola un adenin-nucleozid cristalin cu structura de mai jos (A. W. Johnson și N. Shaw, 1961), ceea ce vine în sprijinul rezultatelor obținute cu ajutorul radiațiilor X, din care s-a dedus



că structura coenzimei B₁₂ s-ar deosebi de structura vitaminei B₁₂ prin aceea că grupa —CN este înlocuită cu un rest de adenilnucleozid, legat printr-o grupă >CH₂ de atomul de Co, după cum este arătat în următoarea formulă schematică (D. C. Hodgkin și colab., 1961)



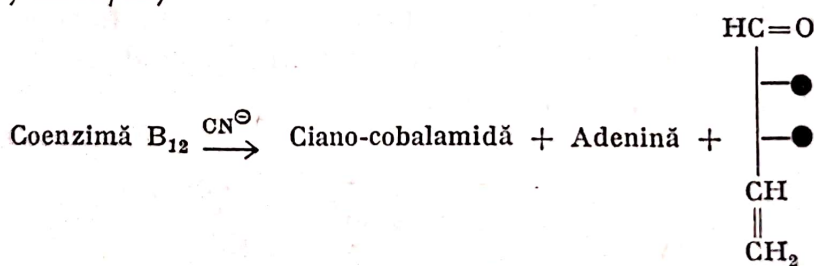
Prima dovadă directă a funcționării unei cobamide ca și coenzimă a furnizat-o cercetările asupra transformării enzimatică a acidului glutamic în acid piruvic și acid acetic care are loc în extracte de *Clostridium tetanomorphum*. Cobamid-coenzima intervine în prima fază a procesului, care constă în transformarea acidului glutamic în acid β-metil-asparagie (H. A. Barker și colab., 1957—1960)



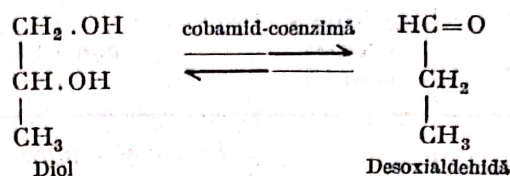
Structura cobamid-coenzimei care catalizează această reacție nu este încă definitiv lămurită. Ea este o pseudovitamină B₁₂, în care locul ocupat de nucleul 5,6-dimetilbenzimidazolic în molecula vitaminei B₁₂ este luat de un rest adenilic. Rezultatele obținute în reacții de degradare au demonstrat că în moleculă mai există încă un rest de



Sub acțiunea ionilor $\text{CN}^\ominus$ coenzima B_{12} este transformată în cianocobalamidă, adenină și eritro-3,4-dihidroxi-1-penten-5-al (A. W. Johnson și N. Shaw, 1961/62)


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CoA} \end{array} & \xrightleftharpoons{\text{cobamid-coenzimă}} & \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CoA} \end{array} \\
 \text{Metilmalonil-coenzimă A} & & \text{Succinil-coenzimă A}
 \end{array}$$

și transformarea diolilor în desoxialdehide (R. H. Abeles și colab., 1960)



Prin experiențe în care a fost folosit glicocol radioactiv s-a dovedit participarea coenzimei B₁₂ la biosinteza proteidelor în anumite tulpini de *Escherichia coli* (L. Ia. Aреșkina și colab., 1961).

Prin tratarea cobamid-coenzimei cu HNO₂ la pH scăzut s-a realizat desaminarea adeninei din molecula coenzimei cu transformare în hipoxantină (O. Müller și G. Müller, 1962).

Este de așteptat că vor fi găsite încă alte reacții catalizate de cobamid-coenzime.

Cobamid-coenzimele pot fi detectate în microorganisme cu ajutorul metodei ionoforetice-bioautografice (B. E. Volcani și colab., 1961).

Metilcobalamin-coenzime intervin în biosinteza metioninei care are loc în extracte aceluare de *Escherichia coli* (E. L. Smith, 1962).

DERIVAȚI HETEROCICLICI CU SULF ȘI AZOT. Se cunosc câteva coenzime și vitamine care conțin în moleculă un heterociclu cu sulf și azot ca heteroatomi. Aparțin acestei grupe tiamina, cocarboxilaza, lipotiamidpirofosfatul, biotina și derivați ai biotinei.

Tiamina numită și **vitamina B₁** (antiberiberică), **aneurină** sau **orizantină**, a fost izolată mai întâi în stare impură și obținută mai apoi în stare cristalină din tărițe de orez (C. Funk, 1912; U. Suzuki și colab., 1912; B.C.P. Jansen și W. F. Donath, 1927). S-au obținut din 11 500 kg tărițe de orez 1,6 g tiamină (S. Ohadake, 1932).

Tiamina este foarte răspândită în regnul vegetal. În cantitate relativ mare, peste 0,001 %, se găsește tiamină în germenii și îndeosebi în scutellum din semințele cerealelor (J.J.C. Hinton, 1942, 1944; A.H. Ward, 1943). Mai bogate în tiamină sînt apoi nucile, boabele de soia, linte, mazăre etc. și florile plantelor (R. B. Cravioto și colab., 1945). Frunzele tinere ale plantelor conțin mai multă tiamină decît cele bătrîne (W. v. Rytz, 1939; P. R. Burchholder și I. Mc Veigh, 1940; J. Bonner și R. Dorland, 1943). Tiamina este sintetizată și de către microorganisme între altele și de cele din sol. Tiamina sintetizată de *Bacillus radicularis* contribuie la aprovizionarea plantei cu această substanță.

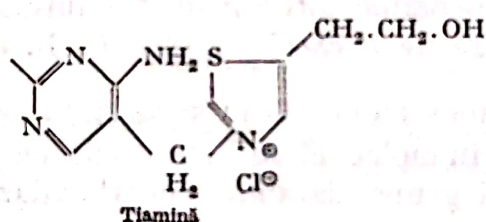
În tabela 87 este dat conținutul câtorva produse vegetale în tiamină (după V. A. Deviatnin, 1948).

Tabela 87

Conținutul în tiamină al citorva produse vegetale

Produsul vegetal	mg la 100 g substanță proaspătă	Produsul vegetal	mg la 100 g substanță proaspătă
<i>Cereale</i>		<i>Fructe și legume</i>	
Grâu, boabe	0,4	Castane	0,18—0,21
Grâu, făină (extracție 75 %)	0,10	Ceapă	0,08—0,11
Grâu, germeni	2,0	Mere	0,02—0,09
Grâu, tăițe	0,8—1,5	Morcovi	0,14
Porumb galben	0,15	Nuci, miez	0,30
Porumb galben, germeni	1,0—1,2	Pere	0,05—0,17
<i>Drojdii</i>		Portocale	0,09—0,12
Drojdie de pâine	1,0	Salată	0,18—0,20
		Struguri	0,25
		Tomate	0,02—0,09

Tiamina conține în moleculă un nucleu pirimidinic și un nucleu tiazolic. Structura ei dedusă din reacții de degradare și transformare a fost



confirmată prin sinteză (R. R. Williams și colab., 1936/37; H. Andersag și K. Westphal, 1937; A. R. Todd și F. Bergel, 1937).

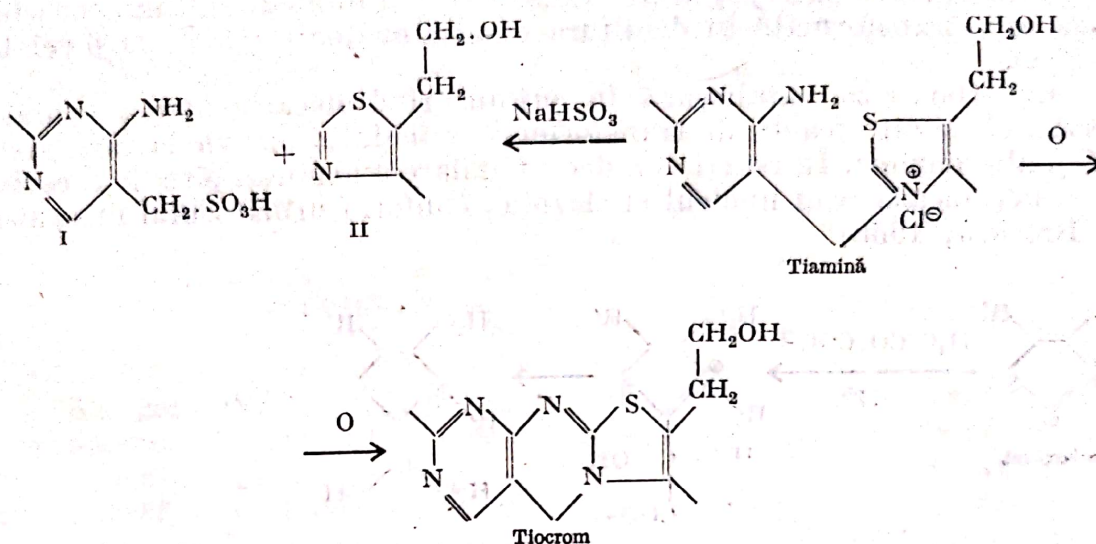
Din etanol diluat tiamina cristalizează în prisme, p. t. 250—252°C, ușor solubile în apă, greu solubile sau insolubile în solvenți organici.

În stare uscată și în soluții acide tiamina este stabilă. În soluții neutre și alcaline, îndeosebi la cald și în contact cu aerul, ea suferă repede transformări, care sînt influențate și de prezența diferitelor săruri (B. W. Beadle și colab., 1943; R. G. Booth, 1942/43; K. T. H. Farrer, 1945—1948).

La pH 7 soluțiile de tiamină prezintă două maxime de absorbție la 235 mμ și 267 mμ (C. Winterstein și colab., 1935; E. R. Holiday, 1935).

În mediu slab acid tiamina este scindată de către sulfiții acizi în acid 2-metil-4-aminopirimidin-5-metilsulfonic (I) și 4-metil-5-hidroxietiltiazol (II). Agenții oxidanți, ca de exemplu fericianura de potasiu sau

oxidul mercuric transformă tiamina într-un pigment numit tiocrom (G. Barger și colab., 1935; B. Holman, 1944; P. Sykes și A. R. Todd, 1951)



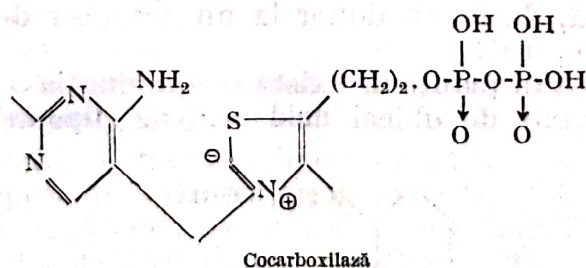
Tiocromul cristalizează din cloroform în prisme galbene, p. t. 226—227°C (desc.), care prezintă în soluție fluorescență albastră (H. W. Kinsersley și colab., 1935). Constituția tiocromului a fost confirmată prin sinteză (F. Bergel și colab., 1936).

Tiocromul a fost găsit în drojdie, în cantitate de 20 mg la 1200 kg (R. Kuhn și colab., 1935).

La om și animale lipsa sau cantități insuficiente de tiamină (vitamină B₁) determină modificări degenerative ale sistemului nervos, care se manifestă prin multiple tulburări.

Esterul tiaminei cu acidul pirofosforic (acidul tiaminpirofosforic) constituie coenzima α -cetodecarboxilazelor, numită cocarboxilază.

Cocarboxilaza a fost izolată mai întâi în stare impură și apoi în stare cristalină din drojdia de bere (E. Auhagen, 1932; K. Lohmann și



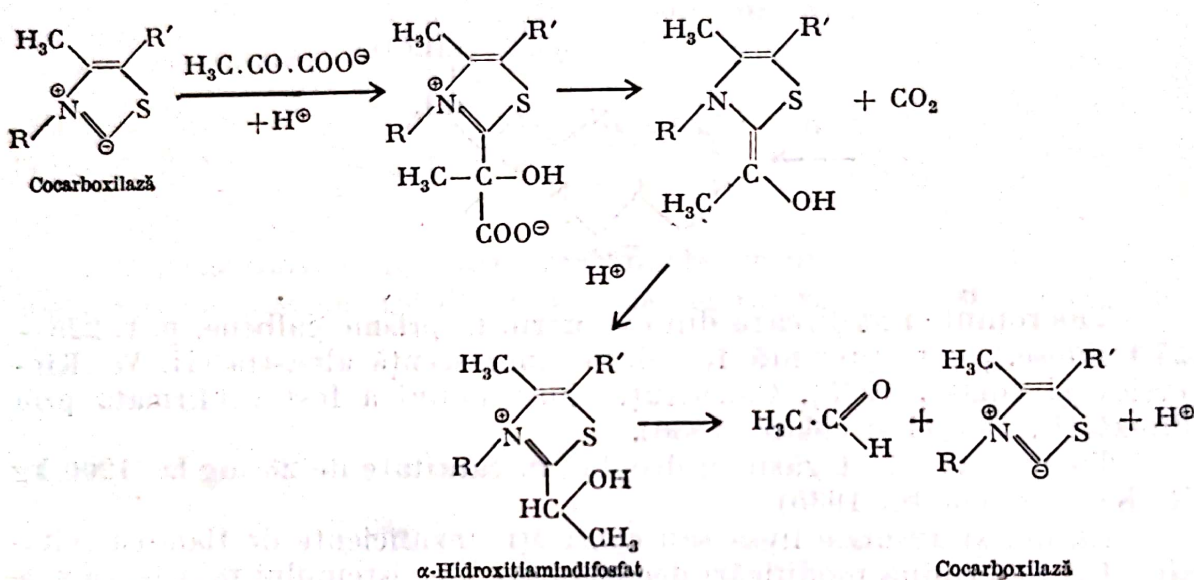
Ph. Schuster, 1937). S-au obținut din 100 kg drojdie de bere 0,7—0,8 g cocarboxilază cristalizată.

Cocarboxilaza a fost preparată și prin topirea tiaminei cu acid fosforic și pirofosfat de sodiu (H. Tauber, 1938). În organismele vii agentul de fosforilare a tiaminei este acidul adenozintrifosforic (ATP).

Din soluția în HCl 0,1 n + acetonă cocarboxilaza cristalizează sub formă de clorhidrat în ace aproape incoloră, p. t. 242—244°C.

Prin oxidare cu H_2O_2 la pH 7,5 sau cu iod în mediu alcalin cocarboxilaza este transformată în disulfura corespunzătoare (O. Zima și colab., 1940/41).

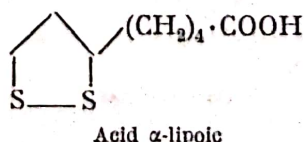
Cocarboxilaza catalizează în primul rând decarboxilarea acidului piruvic, cât și alte reacții de transformare a acidului piruvic la care participă și alte enzime. În reacția de decarboxilare a acidului piruvic cocarboxilaza acționează prin nucleul ei tiazolic, conform următorului mecanism (R. Breslow, 1958)



Acest mecanism de reacție a fost confirmat prin izolarea α -hidroxi-tiamindifosfatului care apare ca produs intermediar (L. O. Krampitz și colab., 1961; H. Holzer, 1961).

S-a găsit că acidul tiaminpirofosforic constituie și coenzima unor transcetolaze, care transferă grupări cetolice cum este de exemplu restul de aldehydă glicolică, de la un donor la un acceptor de grupări cetolice (E. Racker și colab., 1953).

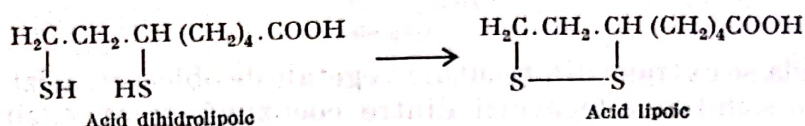
Sînt indicații că în plante ar exista o combinație a cocarboxilazei cu acidul 6,8-tioctic numit de obicei acid α -lipoic (liponic)



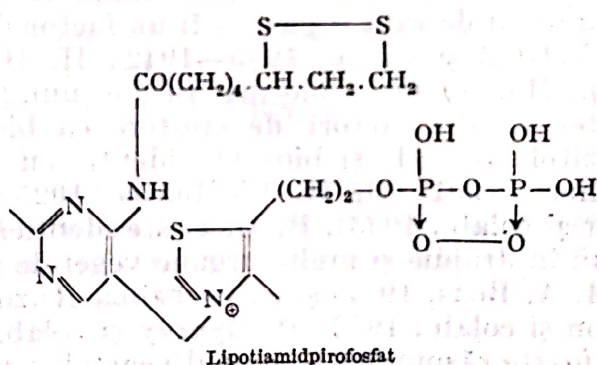
Acidul α -lipoic cristalizează din ciclohexan sub formă de foițe galbene, p.t. 47—48°C, $[\alpha]_D^{23} + 104^\circ$ (benzen). Acidul α -lipoic a fost găsit, mai întâi în ficat, ca factor necesar în oxidarea acidului piruvic (D. J. O'Kane și I. C. Gunsalus, 1947) și apoi într-o serie de plante, ca porumb, soia,

tomate, alfalfa și drojdie (E.L.R. Stokstad și colab., 1949; L. J. Reed și colab., 1953).

Acidul lipoic poate fi considerat ca fiind un derivat al acidului n-capric, în care câte un atom de H de la C₆ și C₇ sînt înlocuiți cu gruparea tiolică, formînd acidul dihidrolipoic care trece prin dehidrogenare în acid lipoic



S-a constatat că acidul α -lipoic îndeplinește funcția de coenzimă care intervine în procesul de decarboxilare a acidului piruvic (B. M. Guirard și colab., 1946; L. J. Reed și colab., 1951, 1953; J. C. Gunsalus și colab., 1956; H. Grisebach, 1956). Este probabil că această funcție a acidului α -lipoic se datorește existenței unei combinații de tip amidic a acidului α -lipoic cu cocarboxilaza numită lipotiamidpirofosfat, arătată alăturat (L. J. Reed și B. G. de Busk, 1952/1953). Într-un



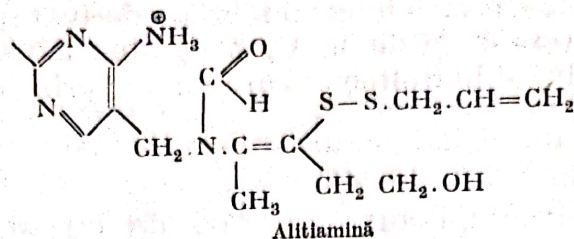
mutant de *Escherichia coli* a fost găsită o enzimă care determină cuplarea acidului α -lipoic cu cocarboxilaza, cu formare de lipotiamidpirofosfat.

Există indicații că acidul α -lipoic ar juca și alte roluri fiziologice, și anume de acceptor de hidrogen în primele faze ale procesului de fotosinteză (M. Calvin, 1953), de activator al grupei acetyl (G. R. Seaman, 1961) și de vitamină (B. G. de Busk și R. J. Williams, 1955).

Acidul α -lipoic a fost obținut sintetic prin mai multe metode (L. J. Reed și colab., 1953; E. Walton și colab., 1954; E. A. Braude și R. P. Linstead, 1956). Acidul α -lipoic este folosit ca medicament în boli de ficat.

În plante există enzime numite tiaminaze care catalizează degradarea tiaminei și a cocarboxilazei (D. W. Wolley, 1953; A. Fujita, 1954).

În usturoi se găsește o enzimă care transformă tiamina în alitiamină, cu structura alăturată



Tiamida se extrage din țesuturi vegetale de obicei cu acizi diluați, care determină o scindare a legăturii dintre coenzimă și apoenzimă. La cald are loc separarea prin hidroliză a unui rest de acid fosforic (K. Lohmann și P. Schuster, 1951). Hidroliza completă a cocarboxilazei se realizează cu ajutorul fosfatazelor de diferite proveniențe (H. W. Kinnnersley și colab., 1938/39; H. G. K. Westenbrink și A. F. Willerbrands, 1944). Dozarea tiaminei se face prin metode biologice (H. W. Kinnnersley și colab., 1928, 1936; K. H. Coward și colab., 1933, 1939, 1947), enzimatică (S. Ochoa și R. A. Peters, 1938; H. G. K. Westenbrink, 1941—1943), microbiologice (R. J. Williams și colab., 1941), chimice (H. J. Prebluda și E. V. Mc Collum, 1939; B.C.P. Jansen, 1936) și spectrofotometrice (E. R. Holiday și colab., 1946).

Biotina sau vitamina H (bios II b, coenzimă R) a fost izolată mai întâi din gălbenușul oului de rață și găsit a fi un factor de creștere pentru microorganisme (F. Kögl și colab., 1935—1942; H. H. Wood și C. H. Werkmann, 1938). Mai înainte biotina fusese numită bios II b și obținută în amestec cu alți factori de creștere ca bios I, dovedit a fi identic cu mezoinozitol (vol. II) și bios II, identic cu acidul pantotenic (p. 641) (E. Wildiers, 1901; G. H. W. Lucas, 1925; E. V. Eastcott, 1928; W. L. Miller și colab., 1933). Biotina este identică cu vitamina H, termostabilă, găsită în drojdie și multe organe vegetale și animale (W. G. Bateman, 1916; M. A. Boas, 1927) și cu coenzima R izolată din sfecla de zahăr (F. E. Allison și colab., 1933; P. György și colab., 1939/40).

Biotina este foarte răspândită în regnul vegetal și se găsește probabil în cantitate mică în toate organele plantelor. În tabela 88 este dat conținutul în biotină al câtorva organe vegetale.

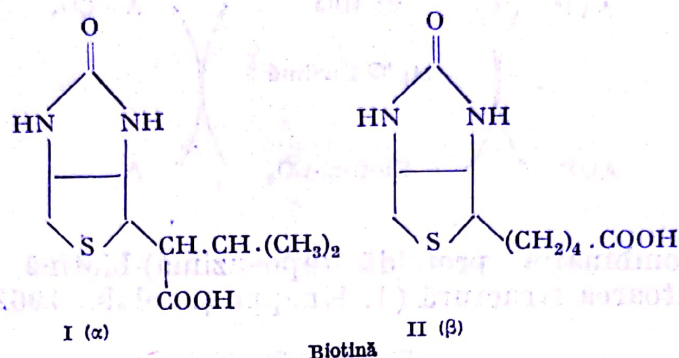
Tabela 88

Conținutul în biotină al câtorva organe de plante în $\mu\text{g/g}$ substanță uscată

Materialul vegetal	$\mu\text{g/g}$	Autori
Alfaifa, tulpină și frunze	0,28	J. O. Lampen și colab. (1942)
Drojdie de bere	0,83	J. O. Lampen și colab. (1942)
Fasole soia, semințe	0,63—0,94	P. R. Burkholder și I. Mc Veigh (1945)
Grâu, semințe	0,07	J. O. Lampen și colab. (1942)
Mazăre, semințe necoapte	0,11	J. O. Lampen și colab. (1942)
Ovăz, planta întreagă	1,5—2,3	G. O. Kohler (1944)
Portocale, suc	0,04—0,10	W. A. Krehl și G. W. Cowgill (1950)
Porumb, coceni	0,04	H. H. Hall și colab. (1952)
Sorg, semințe	0,20	P. R. Burkholder și I. Mc Veigh (1945)
Spanac, tulpini și frunze	0,48	J. O. Lampen și colab. (1942)

În polenul unor plante a fost găsită biotina în cantitate de 0,5—0,7 $\mu\text{g/g}$ (N. Nielsen și colab., 1956).

S-a crezut mai de mult că biotina ar exista sub două forme α și β , dar cercetări ulterioare au arătat că există probabil o singură biotină (β)



corespunzătoare formei II alăturate (V. du Vigneaud și colab., 1941/42; K. K. Krueger și W. H. Peterson, 1948). Structura biotinei β a fost confirmată prin sinteză (S. A. Harris și colab., 1945) și prin cercetări röntgenografice (W. Traube, 1959).

Biotina se obține din metanol sau acetonă apoase sub forma unei pulberi cristaline, p. t. 230—232°C, la încălzire rapidă 245—252°C, $[\alpha]_D^{25} + 90,7^\circ$ (apă). În apă și etanol biotina este solubilă, în alți solvenți organici greu sau insolubilă.

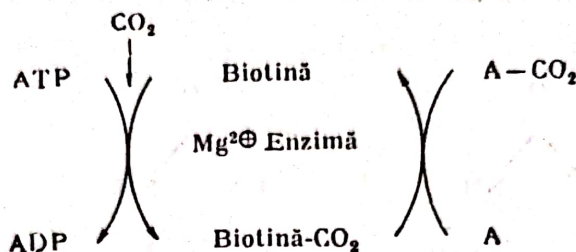
În țesuturile vegetale biotina se găsește sub formă greu solubilă în apă, legată probabil de un suport proteic, cât și sub formă solubilă în apă, probabil ca biocitină (J. O. Lampen și colab., 1942; L. D. Wright, 1948).

Biotina este factor de creștere pentru microorganisme și îndeplinește funcția de vitamină. Carența în biotină se manifestă la om prin modificări ale pielii și mucoaselor și alte tulburări.

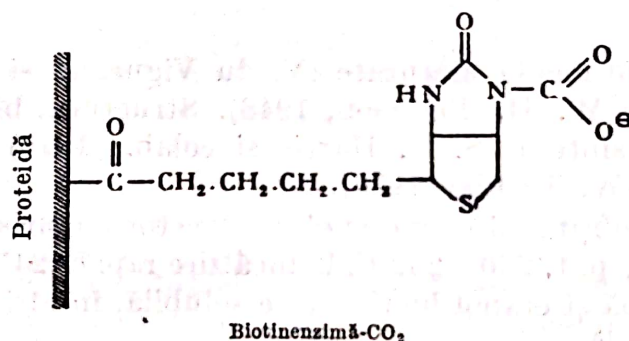
Biotina exercită funcția de coenzimă în procese de carboxilare și decarboxilare. Au existat indicații că biotina ar juca un rol în fixarea bioxidului de carbon de către diferite substanțe (D. Burk și D. G. Winzler, 1943; S. Koser și colab., 1942; R. J. Winzler și colab., 1944; C. M. Lyman și colab., 1947; N. K. Nagradova, 1961; M. Waite și S. J. Wakil, 1963); dovezi concrete au fost însă aduse prin cercetările asupra sintezei enzimatice a acidului oxalilacetic care are loc în prezența biotinei (H. A. Lardy, 1947). S-a demonstrat apoi că biotina activează ca și coenzimă în procesele de transcarboxilare (S. J. Wakil și colab., 1958; F. Lynen și colab., 1959). Biotina este capabilă de a fixa reversibil CO_2 într-o reacție la care participă probabil și ATP



Există indicații că în reacția de carboxilare a unui acceptor A, ar juca un rol și ionii de Mg^{2+} , procesul putînd fi reprezentat precum urmează (F. Lynen și colab., 1961)



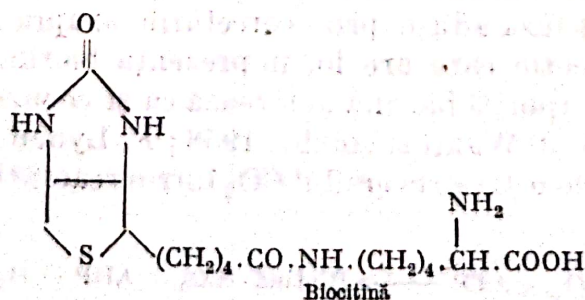
Pentru combinația proteidă (apoenzimă)-biotină (coenzimă)- CO_2 se admite următoarea structură (J. Knappe și colab., 1962)



Se pare că acceptarea reversibilă de CO_2 de către biotină este unica funcție îndeplinită de biotină. Alte acțiuni sînt probabil de natură secundară.

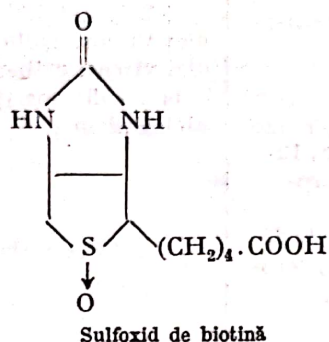
Dozarea biotinei se face prin metode microbiologice, folosind ca test cel mai bine *Lactobacillus arabinosus* (W. L. Williams și colab., 1947 ; L. D. Wright, 1947). A fost indicată recent o metodă polarografică de determinare a biotinei prin nitrarea acesteia și reducerea nitroderivatului pe electrod picător de mercur (J. Davidek, 1961).

Biocitina, găsită în drojdie (L. D. Wright și colab., 1944, 1950—1952), este o combinație de tip amidic între biotină și L-lisină. Din 25 tone de



drojdie au fost obținute 10 mg biocitină cristalizată. Cristalizarea se face din metanol sau acetonă apoasă, p. t. 228—230°C (desc.) și 245—252°C la încălzire rapidă.

Biocitina a fost obținută și prin sinteză (L. D. Wright și colab., 1951; D. E. Wolf și colab., 1952). (—)-Sulfoxidul de biotină a fost izolat din mediile de cultură de *Aspergillus niger* (L. D. Wright și colab., 1954)



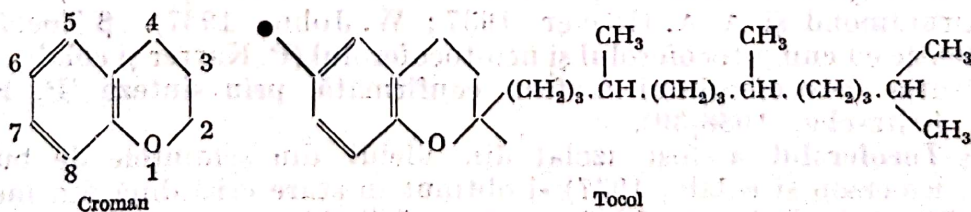
și găsit identic cu una din cele două forme diastereoizomere obținute prin sinteză (D. B. Melville, 1954).

Biocitina și sulfoxidul de biotină sînt probabil capabile de a îndeplini funcții analoge cu ale biotinei.

DERIVAȚI AI CROMANULUI. Se cunosc cîțiva compuși cu acțiune vitaminică care sînt derivați ai cromanului.

Tocoferolii, vitaminele E ale antisterilității cuprind o grupă de substanțe, de la tocoferol α pînă la tocoferol η , mult răspîndite în plante, în cantitate mai mare în uleiul din semințele de grîu, porumb, ovăz, orez, bumbac etc.

Un factor de antisterilitate a fost găsit mai întîi în semințele diferitelor plante și numit vitamină E (B. Sure, 1922; H. M. Evans și K. S. Bishop, 1922). Mai tîrziu s-a stabilit că vitamina E reprezintă un amestec de mai multe substanțe înrudite, care sînt toți derivați metilați ai tocolului (P. Karrer și H. Fritzsche, 1938). Tocolul este un derivat al cromanului care poartă la C_2 o grupare metil și un rest de fitol (v. p. 523), iar la C_6 o grupare hidroxil



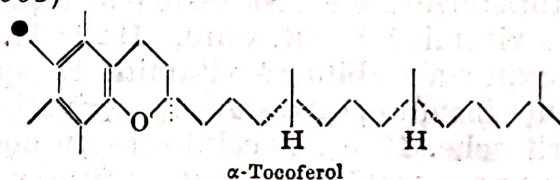
Tocoferolii α , β , γ , δ , ϵ , ζ_1 , ζ_2 și η poartă pe nucleul aromatic 1, 2 sau 3 grupări $-\text{CH}_3$, după cum rezultă din tabela 89, în care sînt date și constante fizice. Tocoferolii ϵ și ζ_1 nu sînt propriu-zis derivați ai tocolului, întrucît catena laterală de la C_2 este nesaturată.

Tabela 89
Constante fizice ale tocoferolilor

Denumirea	Starea fizică	$[\alpha]_{546}^{25}$
α -Tocoferol (5, 7, 8-trimetiltocol)	ulei viscos, slab gălbui din metanol la -35° ace, p.t. $+2,5 \dots +3,5^{\circ}$	$+0,32^{\circ}$ (etanol) $-3,0^{\circ}$ (benzen)
β -Tocoferol (5, 8-dimetiltocol)	ulei viscos, galben	$+2,9^{\circ}$ (etanol)
γ -Tocoferol (7,8-dimetiltocol)	ulei viscos, galben din metanol la -35° ace, p.t. -3°	$+2,2^{\circ}$ (etanol) $-2,4^{\circ}$ (benzen)
δ -Tocoferol (8-metiltocol)	ulei galben	—
ϵ -Tocoferol [2, 5, 8-trimetil-2-(4, 8, 12-trimetiltrideca-3, 7, 11-trienil) cro-man-ol]		
ζ_1 -Tocoferol [2, 5, 7, 8-tetrametil-2-(4, 8, 12-trimetiltrideca-3, 7, 11-trienil) cro-man-ol]		
ζ_2 -Tocoferol (5, 7-dimetiltocol)		—
η -Tocoferol (7-metiltocol)	ulei	—

Cel mai răspândit dintre tocoferoli este α -tocoferolul, care a fost izolat mai întâi din uleiul semințelor de grâu și de bumbac (H. M. Evans și colab., 1936) și apoi din numeroase alte organe vegetale (P. Karrer și H. Keller, 1938). Din 200 g boabe de orez. au fost obținute 5 mg α -tocoferol pur (J. Green și S. Marcinkiewicz, 1956). În stare cristalină α -tocoferolul a fost obținut din soluție metanolică la -35°C (C. D. Robeson, 1943). După ce structura α -tocoferolului a fost stabilită prin reacții de degradare (F. Fernholz, 1937/38), s-a realizat sinteza ($\pm$)- α -tocoferolului din trimetil-hidrochinonă prin condensare cu bromură de fitil în prezență de ZnCl_2 (P. Karrer și colab., 1938).

Recent a fost stabilită configurația α -tocoferolului natural (H. Mayer și colab., 1963)



β -Tocoferolul însoțește α -tocoferolul îndeosebi în uleiul din germenii de grâu, de unde se poate izola (H. M. Evans și colab., 1936/37; J. C. Drummond și A. A. Hoover, 1937; W. John, 1937). β -Tocoferolul este identic cu cumo-tocoferolul și neo-tocoferolul (P. Karrer și colab., 1938). Constituția β -tocoferolului a fost confirmată prin sinteză (P. Karrer și H. Fritzsche, 1938/39).

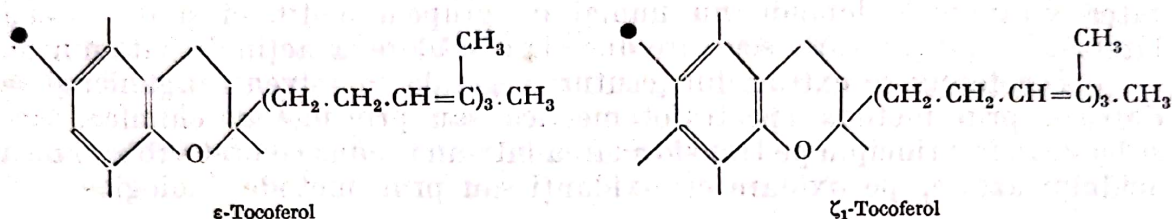
γ -Tocoferolul a fost izolat din uleiul din semințele de bumbac (O. H. Emerson și colab., 1937) și obținut în stare cristalină din metanol la -35°C (C. D. Robeson, 1943). A fost găsit și în alge marine (F. Brown, 1954). Constituția γ -tocoferolului a fost confirmată prin sinteză (P. Karrer și H. Fritzsche, 1938; O. E. Emerson și L. I. Smith, 1940).

δ -Tocoferolul pare să fie, după α -tocoferol, mai răspândit îndeosebi în uleiul din semințe. În uleiul din semințele de soia constituie $1/3$ și în

cel de germeni de grâu 5% din totalitatea tocoferolilor. A fost găsit și în uleiul de bumbac și de arachide (M. H. Stern și colab., 1947). Algele marine conțin de asemenea δ -tocoferol (F. Brown, 1954).

ϵ -Tocoferolul a fost izolat din boabele de grâu (J. Green și colab., 1955; P. W. R. Eggitt și L. D. Ward, 1955), ζ_1 -tocoferolul din ulei de palmier și de grâu, iar ζ_2 și η -tocoferolul din boabele de orez (cîte 3 mg din 200 g boabe) (J. Green și S. Marcinkiewicz, 1956).

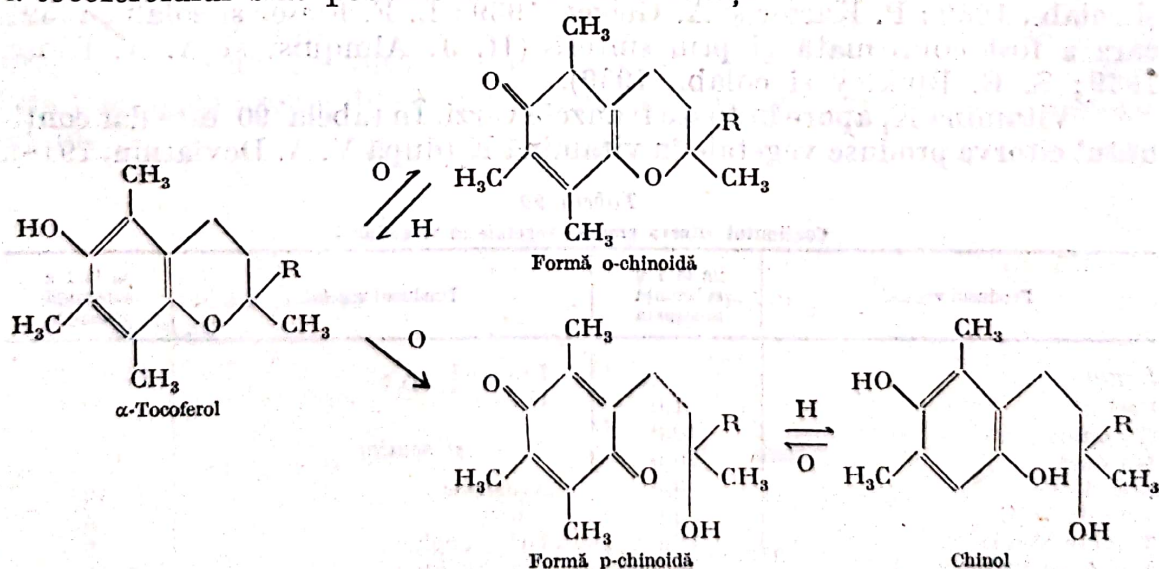
S-a admis pînă nu de mult că ϵ -tocoferolul ar fi 5-metiltocol, dar cercetări mai recente au arătat că este un 2,5,8-trimetil-2-(4,8,12-trimetil-trideca-3,7,11-trienil)-croman-ol (J. Green și colab., 1960). ζ_1 -Tocoferolul este un derivat analog dar trimetilat în nucleul aromatic



Tocoferoli au fost găsiți și în cloroplastele din frunzele plantelor (H. Dam și colab., 1940).

În apă tocoferolii sînt insolubili, dar solubili în solvenți organici și uleiuri. În prezența aerului ei se autooxidează, cel mai sensibil față de oxigen fiind δ -tocoferolul, cel mai puțin sensibil α -tocoferolul.

Prin oxidarea grupărilor hidroxilice din inelul aromatic, însoțită la unii tocoferoli de deschiderea heterocicului oxigenat, se formează produși cu structură o- și p-chinoidă, care regenerează prin reducere sistemul aromatic, constituind astfel un sistem oxidoreducător. În cazul α -tocoferolului sînt posibile următoarele reacții



Vitamina-E-chinona formează cu carbonilul de nichel și ciclo-octadiena(1,5) o combinație complexă, intens roșie, vitamin-E-chinon-Ni (CO)-ciclooctadienă(1,5) (G. N. Schranzer și T. Thynnet, 1962).

Tocoferolii prezintă benzi de absorbție caracteristice în ultraviolet, α -tocoferolul la 292 m μ , β -tocoferolul la 287 m μ și γ -tocoferolul la 298 m μ .

Se atribuie tocoferolilor acțiune de stimulare a creșterii celulelor vegetale embrionare. Datorită proprietăților lor antioxidante tocoferolii intervin probabil împreună cu citocromii în procesele de oxidoreducere. Se bănuiește că tocoferolii ar juca un rol în fosforilările oxidative (I. Chmielevska, 1960; P. J. Russell și colab., 1960).

Carența în vitamine E cauzează la animale sterilitate. Activitatea vitaminică cea mai intensă o manifestă α -tocoferolul, tocoferolii β și γ manifestă 50 % din activitatea α -tocoferolului, iar ceilalți tocoferoli sînt mult mai puțin activi din punct de vedere al acțiunii vitaminice. Activitatea vitaminică depinde nu numai de grupele metil, ci și de catena laterală de la C₂, a cărei scurtare duce la o scădere a acțiunii vitaminice.

Tocoferolii se extrag din țesuturi vegetale cu solvenți organici și se dozează prin metoda spectrofotometrică sau prin metode chimice, care se bazează în principiu pe transformarea într-un produs colorat sub acțiunea acidului azotic, pe oxidare cu oxidanți sau prin metode biologice.

COENZIME ȘI VITAMINE CU STRUCTURĂ CHINONICĂ. O grupă de coenzime și vitamine sînt derivați ai p-benzochinonei sau ai naftochinonei. Aparțin aici vitaminele K și coenzimele Q, numite și ubichinone.

Vitaminele K antihemoragice (protrombinice) sînt substanțe cu structură naftochinonică, răspîndite în primul rînd în frunzele plantelor și în microorganisme. În regnul vegetal apar două vitamine K, numite K₁ și K₂.

Vitamina K₁ sau α -filochinona a fost găsită mai întîi în cantitate foarte mică în semințele de cîneapă și de soia și în cantitate mai mare în alfaifa, varză, tomate etc. (H. Dam și colab., 1935, 1937, 1939). Izolarea ei în stare pură din alfaifa a permis stabilirea structurii (R. W. Mc Kee și colab., 1939; P. Karrer și A. Geiger, 1939; L. F. Fieser și colab., 1939), care a fost confirmată și prin sinteză (H. J. Almquist și A. A. Klose, 1939; S. B. Binkley și colab., 1939).

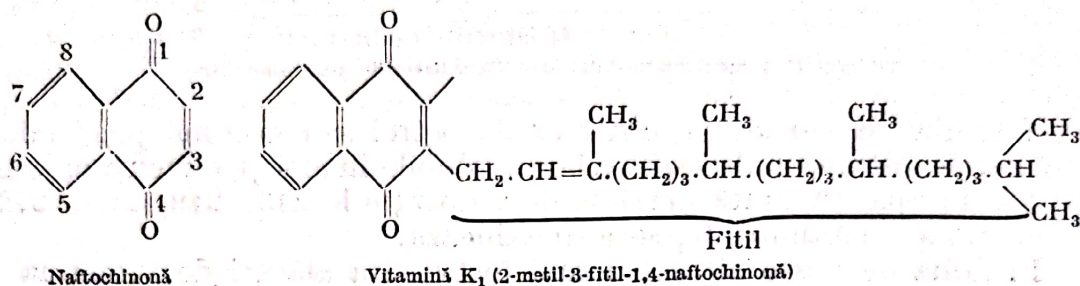
Vitamina K₁ apare în toate frunzele verzi. În tabela 90 este dat conținutul cîtorva produse vegetale în vitamină K₁ (după V. A. Deviatnin, 1948).

Tabela 90
Conținutul cîtorva produse vegetale în vitamină K₁

Produsul vegetal	μg la 1 g substanță proaspătă	Produsul vegetal	μg la 1 g substanță proaspătă
<i>Legume</i>		Lucernă	15,0–20,0
Cartofi	1,0	Urzici	40,0
Conopidă	40,0	<i>Boabe și semințe</i>	
Morcovi	20,0	Arachide	10,0
Sfeclă	0,5	Cîneapă	4,0
Tomate roșii	5,0	Grii, boabe	0,5
Tomate verzi	10,0	Grii, germeni	0,5
Varză albă	20,0	Grii, tărîțe	1,0
Varză roșie	6,0	Orz	1,0
<i>Frunze</i>		Pörumb	0,5
Castan	80,0	Soia	2,0

În frunzele plantelor vitamina K_1 este aproape în totalitatea ei concentrată în cloroplaste (H. Dam și colab., 1940; L. P. Kegel și F. L. Crane, 1962).

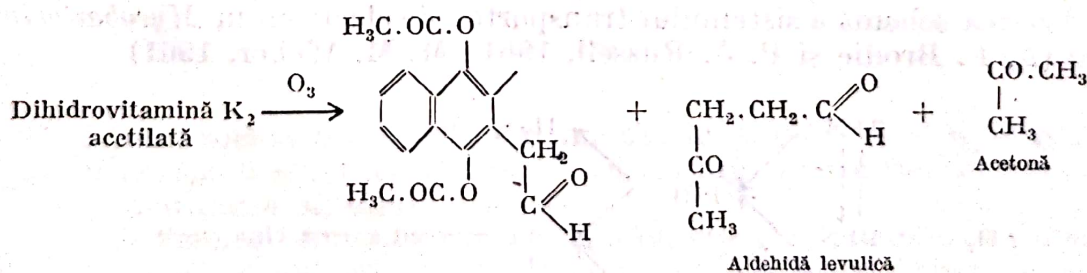
Structura vitaminei K_1 este aceea a unei naftochinone 2,3-substituie. La C_2 se găsește o grupare metil și la C_3 un radical fitil



Vitamina K_1 se prezintă ca un ulei vâcos, gălbui, $n_D^{20} = 1,5263$, p. f. $115-145^\circ\text{C}$ la 2.10^{-4} mm, solubil în uleiuri și solvenți organici, insolubil în apă. Cristalizează la temperatura de -20°C . Prezintă maxime de absorbție la 243, 248, 261, 270 și 328 $m\mu$ și un potențial redox $E' = -0,05$ V și rotația specifică $[\alpha]_D^{21} -0,71 \pm 0,02^\circ$.

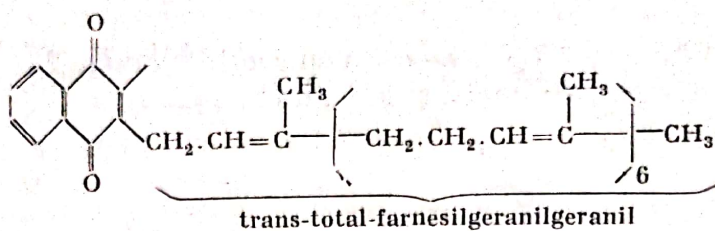
În prezență de aer vitamina K_1 se autooxidează. Prin hidrogenare catalitică se obține, datorită saturării dublei legături din radicalul fitil, 2-metil-3-(2,3-dihidrofital)-1,4-naftochinona.

Vitamina K_2 a fost identificată ca factor antihemoragic în diferite bacterii (H. J. Almquist și colab., 1938) și a fost izolată din carne de pește alterat unde s-au dezvoltat bacterii coli (R. W. Mc Kee și colab., 1939). Prin tratare cu ozon a dihidrovitaminei K_2 acetilate s-au obținut următorii produși



Îndelungate cercetări asupra structurii vitaminei K_2 au dus la concluzia că ea se deosebește de vitamina K_1 prin aceea că la C_3 se găsește grefată în locul radicalului fitil o catenă terpenoidă formată din 7 resturi izoprenice. Prin sinteză s-a confirmat că vitamina K_2 are următoarea

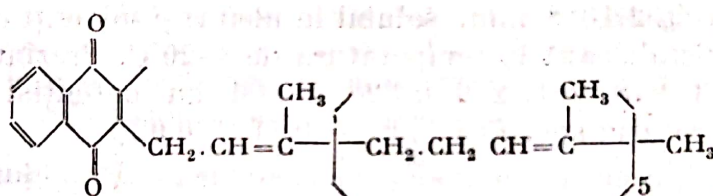
structură (L. F. Fieser și colab., 1939 ; P. Karrer și colab., 1940 ; O. Isler și colab., 1958)



Vitamină K₂ (2-metil-3-trans-total-farnesilgeranilgeranil-1,4-naftochinonă)

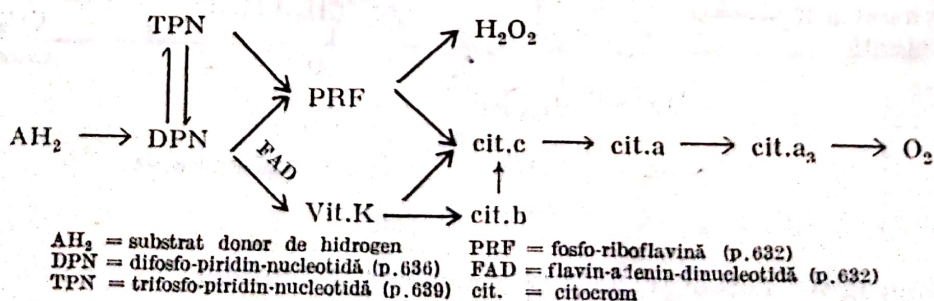
Vitamina K₂ formează din eter de petrol sau acetonă plăci micro-cristaline, de culoare gălbuie, p. t. 54°C, solubile în ulei și solvenți organici, insolubile în apă. Prezintă maxime de absorbție la 243, 249, 260, 270 și 320 mμ. La aer vitamina K₂ se autooxidează.

În făina de pește alterat a mai fost găsită alături de vitamina K₂ un izoprenolog inferior, cu p. t. 50°C, identificat prin comparație cu un produs sintetic ca fiind 2-metil-3-transtotal-farnesil-farnesil-1,4-naftochinona



2-Metil-3-transtotal-farnesil-farnesil-1,4-naftochinonă

Rolul fiziologic al vitaminelor K în plante nu este încă clarificat, dar există indicații că ele ar participa ca și tocoferolii în catena respiratorie. S-au obținut îndeosebi prin cercetări executate cu extracte de *Mycobacterium phlei* informații asupra funcționării vitaminelor K ca și coenzime în sistemele transmitătoare de electroni și de fosforilare oxidativă (C. Martius și colab., 1953, 1955 ; F. L. Crane și colab., 1957 ; J. P. Colpa-Boonstra și E. C. Slater, 1957 ; A. F. Brodie și colab., 1956—1961). A fost elaborată următoarea schemă a sistemului transportor de electroni în *Mycobacterium phlei* (A. F. Brodie și P. J. Russell, 1961 ; M. M. Weber, 1961)



În acțiunea de fosforilare oxidativă joacă un rol important dubla legătură 2, 3 din nucleul naftochinonic și dubla, respectiv dublele legături

ale catenei laterale de la C_3 din molecula vitaminei K_1 respectiv K_2 , la nivelul cărora se formează probabil produși de adiție intermediari.

În procesele de transport de electroni și de fosforilare oxidativă în care sînt cointerestate vitaminele K participă și o vitamin-K-reductază, care a putut fi izolată din ficatul de vită (C. Martius, 1961).

Se crede că vitaminele K și E ar furniza prin resturile lor izoprenice unități structurale pentru elementele funcționale ale mitocondriilor (F. Weber și colab., 1958).

Carența în vitamine K se manifestă la om și animale prin hemoragii. Vitaminele K pot fi înlocuite cu preparate sintetice în care catena laterală de la C_3 este modificată. Prin înlocuirea ei cu un atom de hidrogen se obține o substanță numită menadionă, care manifestă o activitate vitaminică mai ridicată decît vitamina K. În schimb ftiocolul care are la C_3 o grupare hidroxil este de 500 ori mai puțin activ decît menadiona.

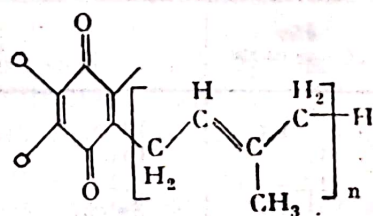
Menadiona manifestă și acțiune hemolitică (J. D. Harley și H. Robin, 1962). Menadiona redusă este ușor oxidată de către mitocondriile izolate din rădăcinile de *Ipomoea batatas*, care conțin sisteme de menadion- H_2 oxidaze (D. P. Hackett, 1961).

S-a găsit că vitaminele K se manifestă și ca factori de creștere pentru unele microorganisme, ca de exemplu pentru *Fusiformis nigrescens* (M. Lev, 1958).

Vitaminele K se dozează spectrofotometric sau chimic (prin metode colorimetrice sau alte metode) sau microbiologic.

De alte vitamine liposolubile din materiale vegetale vitaminele K pot fi separate prin cromatografie pe hîrtie (J. Davidek și J. Blattna, 1962).

Coenzimele Q, ubichinonele, sînt coenzime cu structură și funcție înrudită cu vitaminele K, recent descoperite. Ele sînt derivați tetrasubsti-



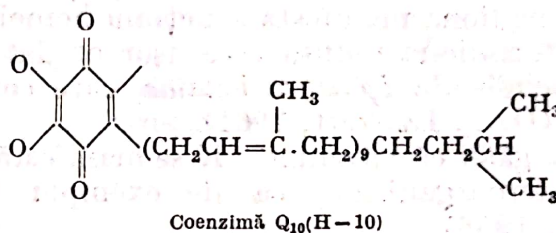
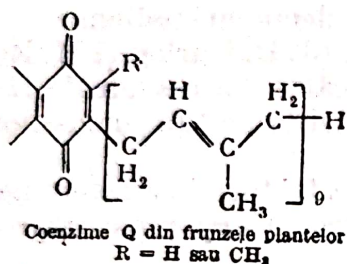
Coenzimă Q (ubichinonă) $n = 6-10$

tuiți ai p-benzochinonei cu grupări metoxi în pozițiile 5 și 6, o grupare metil în poziția 2 și un număr de 6—10 resturi de izopren în poziția 3, conform alăturatei structuri generale.

Ubichinonele sînt substanțe liposolubile cu răspîndire largă în regnul vegetal și animal (R. A. Morton, 1958; D. E. Green și R. L. Lester, 1958). Ele se găsesc concentrate în primul rînd în mitocondrii. Se cunosc deocamdată mai bine ubichinone din celulele vegetale. În mitocondriile de *Arum maculatum* au fost găsite ubichinone în cantitate 1,4 μ moli/g proteidă (A. M. Pumphrey și E. R. Redfearn, 1960). La ubichinona din drojdie numită ubichinonă-30 sau Co Q₁₀, s-au găsit 6 resturi de izopren în moleculă.

Toate ubichinonele au același spectru de absorbție caracteristic cu un maxim la 275 mμ (în etanol) și un alt maxim secundar la 407 mμ. La chinolii care se obțin prin reducere primul maxim este deplasat la 290 mμ, iar al doilea dispare. Există indicații experimentale că ubichinonele ar juca un rol în sistemele transportoare de electroni în catena respiratorie și în ciclul acidului citric (F. L. Crane și colab., 1957, 1959). Potențialul lor redox este $E' = 0,122$ V (C. D. Joel, 1958). Ubichinonele manifestă acțiune antioxidantă mai slabă decât α -tocoferolul (C. H. Lea și A. Kwietny, 1962).

Din frunzele de alfalfa a fost izolată o substanță cristalină, p.t. 42—43°C, dovedită a fi 2,5,6-trimetil-3-(izoprenil)₉-p-benzochinonă (F. L. Crane și R. L. Lester, 1958). Această substanță a fost numită Co Q₂₅₄.



Se pare că în toate frunzele plantelor se găsește 5,6-dimetil-3-(izoprenil)₉-p-benzochinona, cu p.t. 48—49°C. În tabela 91 este dat conținutul unor frunze în această chinonă (M. Kofler și colab., 1959; A. Melera și colab., 1960).

Tabela 91

Conținutul în 2,5,6-trimetil-3-(izoprenil)₉-p-benzochinonă al frunzelor câtorva plante

Planta	g/kg frunze uscate	Planta	g/kg frunze uscate
Acer	3,2	Plop	1,7
Castan sălbatec	1,6—3,5	Prun	1,4
Fag	1,2—3,0	Salcie	1,1
Floarea-soarelui	0,2	Salcim	1,5
Păr	0,9	Spanac	0,2
Platan	0,9	Stejar	0,9

Structura 5,6-dimetil-3-(izoprenil)₉-p-benzochinonei a fost confirmată prin sinteză parțială din solanesol.

Ubichinone și vitamine K au fost găsite și în diferite specii de bacterii (H. K. King și colab., 1961).

Aceste p-benzochinone tri- sau tetrasubstituite par să îndeplinească aceeași funcție ca și ubichinonele mai sus arătate, ele încadrându-se astfel în grupa coenzimelor Q (N. R. Trenner și colab., 1959).

Din *Gibberella fujikuroi* a fost izolată coenzima Q₁₀ (H—10) cu structura arătată mai sus (P. H. Gale și colab., 1963).

O coenzimă Q_{10} a fost izolată din mitocondriile din inima de vită (R. L. Lester și colab., 1958; K. Folkers și colab., 1958). Din sperma de

Paracentrotus lividus și de *Sphaerechinus granularis* a fost obținută coenzima Q_{10} în stare cristalină (G. Caserta și F. Ghiretti, 1962).

Coenzimă Q_9 cu p.t. $43-44^\circ\text{C}$ și Q_{10} cu p.t. $49,5-50,3^\circ\text{C}$ au fost izolate din *Basidiomycete* (R. E. Erickson și colab., 1960).

Ubichinonele pot fi separate și determinate cromatografic (H. Wagner și colab., 1962). Potențialul redox al ubichinonelor poate fi dedus din comportarea lor polarografică (V. Moret și colab., 1961).

METALOPROTEIDE CU ACȚIUNE ENZIMATICĂ. În țesuturi animale și vegetale se găsesc metale legate de proteide, care pot îndeplini funcții diferite. În plante se găsesc în primul rând proteide cu Fe, Cu, Zn și Mo, care participă la reacțiile enzimatice.

Fe neheminic, legat de proteidă, notat cu Fe_{NH} , se găsește în succinocoenzima Q-reductază. Fe_{NH} -proteida este redusă de substrat și reoxidată de către coenzyme Q (D. E. Green și colab., 1956—1961).

Proteide cu un conținut de $0,2-0,3\%$ Cu au fost găsite în numeroase plante (J. M. Nelson și C. R. Dawson, 1944). Existența cuprului în citocrom c-oxidaza de origine animală, a fost menționată mai sus (v. p. 662). Este probabil ca citocrom c-oxidaza din plante să conțină cupru.

Cu-proteide din plante mai bine cunoscute sînt lacaza, polifenoloxidaza și ascorbinoxidaza. Lacaza a fost găsită încă mai de mult în arborele *Butea frondosa* (arborele de lac) și în diferite legume (G. Bertrand, 1896). Mai târziu lacaza a fost obținută în stare pură (D. Keilin și T. Mann, 1940). Ea este de culoare albastră și conține $0,24\%$ Cu.

Polifenoloxidaza, numită și tirosinaza, izolată din cartofi (F. Kubowitz, 1937), din ciuperca *Lactarius piperatus* (H. R. Dalton și J. M. Nelson, 1938/39) și din fungii (J. M. Nelson și C. R. Dawson, 1944), se găsește foarte răspîndită îndeosebi în fructe și legume. Se pare că există polifenoloxidaze de greutate moleculară diferită, întrucît cea izolată din suc citoplasmatic este solubilă în apă, iar cea din cloroplaste este insolubilă (J. Bonner și S. G. Wildman, 1946; D. I. Arnon, 1949).

Lacaza și polifenoloxidaza catalizează oxidarea diferiților mono-, di- și polifenoli în chinone.

Ascorbinoxidaza, care catalizează oxidarea acidului ascorbic, izolată din frunzele de spanac, se aseamănă în ceea ce privește culoarea și conținutul în cupru cu lacaza (H. Tauber, 1938; W. Powers și colab., 1944). În stare foarte pură ascorbinoxidaza este o substanță de culoare albastră-verzuie, cu greutatea moleculară de 150 000, conținînd 6 atomi de Cu în moleculă (E. J. Dunn și C. R. Dawson, 1951).

Din frunzele de spanac, de *Chrysanthemum coronarium* și din *Chlorella ellipsoidea* a fost izolată o proteidă cu Cu, care a fost numită plastocianină și care manifestă proprietăți oxidoreducătoare. Ea este localizată în cloroplaste și nu se găsește în țesutul nefotosintetizant. La 300 molecule de clorofilă revine 1 atom de Cu din plastocianină (S. Katoh și A. Takamiya, 1961).

În 1 kg frunze uscate se găsește $0,2-1,4$ g Cu sub formă de plastocianină (S. Katoh și colab., 1962).

Se pare că Fe_{NH} - și Cu-proteidele intervin în faza finală a transportului de electroni.

Nitroreductazele vegetale conțin molibden, care participă direct la reacția enzimatică de reducere a nitraților (R. A. Steinberg, 1937; D. J. D. Nicholas și A. Nason, 1954).

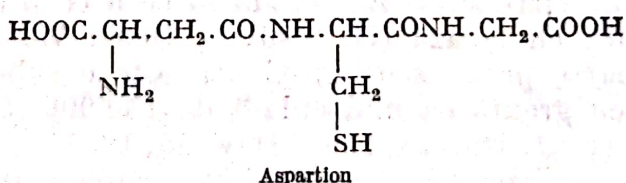
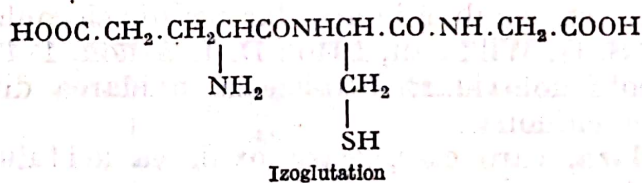
Apoenzima alcool-dehidrogenazei din drojdie conține Zn (B. L. Vallee și F. L. Hoch, 1955). În cazul difosfo-piridin-nucleotidei zincul participă, după cum s-a arătat mai sus (v. p. 638) la stabilirea legăturii între apoenzimă și coenzimă.

Enzima care catalizează oxidarea D- α -hidroxi-acizilor conține un metal încă neidentificat (P. K. Tubbs, 1961).

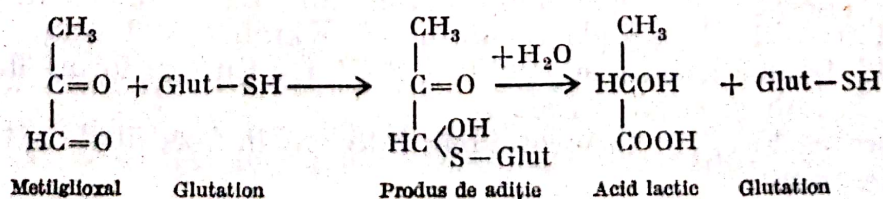
Din aceste exemple rezultă că multe enzime conțin metale. Rolul lor poate fi diferit și anume:

- pot servi la stabilirea legăturii dintre apoenzimă și coenzimă,
- pot favoriza formarea unor compuși intermediari între enzimă și substrat prin modificarea proprietăților unor grupări funcționale ale enzimei, ușurând prin aceasta contactul lor cu substratul,
- pot participa direct la reacțiile enzimatice și
- pot stabiliza structura apoenzimei, determinând un grad potrivit de asociere a particulelor proteice.

COENZIME CU STRUCTURĂ PEPTIDICĂ. Tripeptida **glutathionul**, descris la capitolul protide (v. p. 271), are, pe lângă alte importante roluri fiziologice, și rol de coenzimă. S-a găsit că glutathionul este coenzima unei serii de enzime, cum sînt glioxalaza (K. Lohman, 1932), dehidrogenaza aldehidei 3-fosfoglicerice (I. Krimsky și E. Racker, 1952), dehidrogenaza aldehidei formice (P. Strittmater și E. G. Ball, 1955), maleil-acetoacetat-izomeraza (S. W. Edwards și W. E. Knox, 1956) și se găsește în centrele active ale unor enzime (S. A. Neifakh și E. P. Zdrovovskaia, 1961). În cazul glioxalazei s-a constatat că glutathionul poate fi înlocuit cu izoglutation sau cu aspartion (O. K. Behrens, 1941)



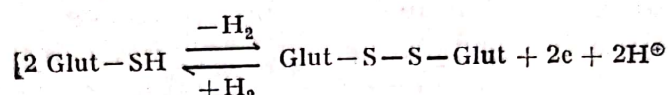
Se presupune că reacția de oxidare a metilglioxalului în acid lactic catalizată de glioxalază s-ar petrece conform următorului mecanism



Acțiunea glioxalazei este totuși incertă, deoarece cu toate că ea este foarte răspândită, identificarea substratului ei metilglioxalul în țesuturile vii întâmpină dificultăți (F. G. Hopkins și E. J. Morgan, 1945).

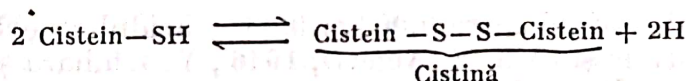
Glutathionul îndeplinește și rolul de activator al unor enzime, îndeosebi al celor proteolitice, prin reducerea grupărilor disulfidice, $-S-S-$, în grupări tiolice active.

Datorită reacției reversibile de transformare a glutathionului în diglutathion el poate funcționa ca sistem oxidoreducător de transfer de hidrogen și electron, conform reacției



Larg răspândită în țesuturile vegetale este glutathionreductaza care catalizează reducerea diglutathionului de către TPNH (v. p. 640) (D. G. Anderson și colab., 1952; B. Vennesland și E. E. Conn, 1954). Glutathionreductaza a fost izolată în stare pură din făina de mazăre prin extragere cu o soluție tampon de fosfați cu pH 7,4. Enzima activează la pH optim 6,7—8,0 și temperatura optimă de 37—40°C, și este inhibată de clor-mercuribenzoat de Na (E. S. Zueva și V. P. Ivanova, 1960).

Se pare că în unele din funcțiunile sale glutathionul poate fi înlocuit cu sistemul



Din boabe de mazăre și din drojdie a fost izolată cistin-reductaza, care catalizează reducerea cistinei în cistină de către DPNH (v. p. 637) (A. H. Romano și W. J. Nickerson, 1954).

COENZIME ȘI VITAMINE CU STRUCTURI VARIATE. Acidul L (+)-ascorbic, vitamina C, antiscorbutică (acid hexuronic), este foarte răspândit în regnul vegetal, unde se găsește în toate plantele superioare și în multe plante inferioare. O substanță cristalină cu acțiune antiscorbutică a fost izolată pentru prima dată de N. Bezssonoff (1925) din varza creastă. Curând după aceea A. Szent-Györgyi (1927) a izolat probabil aceeași substanță din organe animale și vegetale, numind-o acid hexuronic. Substanța a fost găsită apoi în numeroase plante și s-a recunoscut rolul ei în respirația plantelor și acțiunea ei de vitamină antiscorbutică (A. Szent-Györgyi, 1931), fiind numită vitamină C sau acid L (+)-ascorbic.

Foarte bogate în acid ascorbic sînt în primul rînd fructele multor plante ca de exemplu cele de *Myrciaria glomerata* (2,4—2,77%) și de măceș (pînă la 2%), dar și unele frunze, ca de exemplu cele de *Vicia amoenas* (A. D. Egorov, 1954). Cantități foarte mari de acid ascorbic, pînă la 14% din substanța uscată, au fost găsite în pulpa fructelor hibridului *Rosa webbiana* × *Rosa fedschenkoana* (A. V. Blagovescenski, 1950). În tabela

92 este dat conținutul în acid ascorbic al altor câtorva organe vegetale (V. L. Kretovici, 1956).

Tabela 92

Conținutul în acid L-ascorbic al câtorva organe vegetale

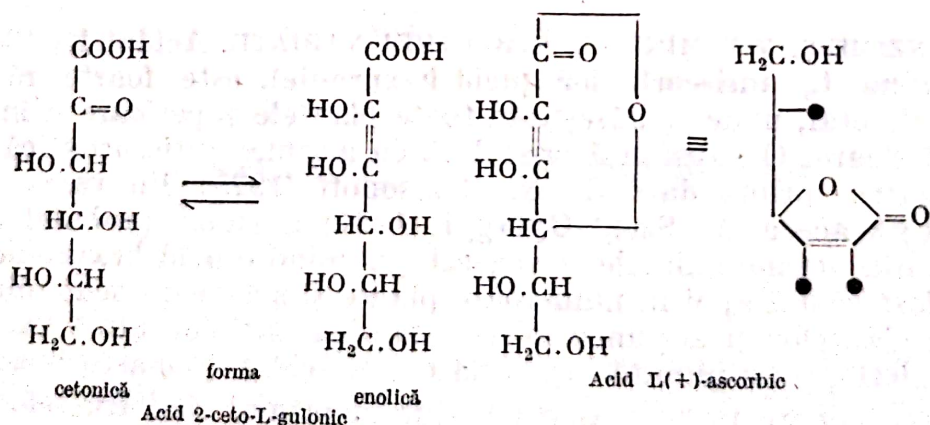
Planta	mg/100 g mat. proaspăt	Planta	mg/100 g mat. proaspăt
Ardei	100—400	Măceși, fructe	2000—4500
Cartofi tineri	20—40	Mandarine	25—40
Cartofi vechi	7—10	Mărar	135
Ceapă	2—10	Mere nordice	20—40
Cetină de brad și pin	150—250	Mere sudice	5—17
Coacăze negre	100—400	Nuci necoapte	până la 3000
Coacăze roșii	8—16	Struguri	0,4—12
Lămți	55	Tomate	20—40

Există indicații că în frunzele plantelor acidul ascorbic s-ar găsi asociat cu proteide formînd un complex numit ascorbigen (J. G. Wood și D. H. Cruickshank, 1944; K. Takeuchi, 1956; Sh. Bose și B. C. Gúha, 1959). Frunzele tinere sînt mai bogate în vitamină C decît cele bătrîne. Cantitatea maximă se găsește în pețiole și la suprafața frunzelor (Ph. Hagene, 1959).

A fost pusă în evidență existența acidului ascorbic în cloroplaste (B. J. Constable, 1963).

În cantități variînd între 0,003 și 0,88% acidul ascorbic a fost găsit în algele verzi, brune și roșii (S. Algecis, 1946; Y. Ishihara și colab., 1951; P. V. Creac'h și J. Baraud, 1954).

Structura acidului ascorbic a fost dedusă din comportările ei chimice (E. L. Hirst și colab., 1933; F. Micheel și K. Kraft, 1933) și a fost confirmată prin numeroase sinteze (E. L. Hirst și colab., 1933; T. Reichstein

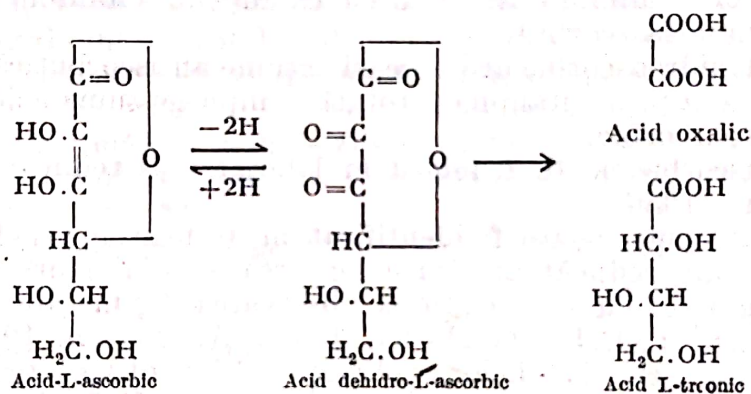


și colab., 1933; B. Helferich și O. Peters, 1937 ș.a.). Acidul ascorbic poate fi privit ca lactona acidului 2-ceto-L-gulonic (forma enolică). Cele două grupări enolice din moleculă determină caracterul acid și totodată și cel reducător al acidului ascorbic.

În apă acidul ascorbic este solubil. Din etanol-eter cristalizează sub formă de foițe cu p.t. 190–192°C. Rotația specifică în apă $[\alpha]_D + 23^\circ$ crește în decurs de trei zile la $+ 31^\circ$ pentru a scădea apoi încet pînă la 0° . În metanol $[\alpha]_D + 48^\circ$. În ultraviolet prezintă o bandă de absorbție la 226 mμ.

În apă acidul ascorbic se titrează în prezență de fenolftaleină ca un acid monobazic. Caracterul de acid monobazic se datorește grupării hidroxilice enolice de la C₃, a cărei constantă de disociere este $K = 4,17$ față de $K = 11,57$ a grupării enolice de la C₂.

În soluție acidă acidul ascorbic este destul de stabil, în soluții alcaline, îndeosebi în prezența luminii și de cantități catalitice de metale, este oxidat de oxigenul atmosferic în acid dehidro-L-ascorbic, datorită pierderii celor doi atomi de hidrogen de la grupările enolice. Oxidarea acidului ascorbic în acid dehidroascorbic are loc repede sub acțiunea unor oxidanți slabi. Agenții reducători chiar slabi, reoxidează acidul dehidroascorbic în acid ascorbic. Oxidanții mai puternici determină o scindare a moleculei acidului dehidroascorbic prin ruperea legăturii între C₂ și C₃, cu formare de acid oxalic și acid-L-treonice



La oxidarea acidului ascorbic cu oxigenul atmosferic în prezență de săruri de Cu se formează și apă oxigenată (L. W. Mapson, 1945).

Transformarea reversibilă a acidului ascorbic în acid dehidroascorbic are loc și în organismele vii și face parte din sistemele redox din țesuturi. Potențialul redox al acidului ascorbic este la pH 7 $E' = + 0,066 \text{ V}$ (H. Borsook și G. Keighley, 1933).

Mai recent a fost găsit pentru potențialul numit „actual” al acidului ascorbic valoarea de +490 mV (W. Heimann și K. Wisser, 1962).

În plante oxidarea acidului ascorbic este catalizată de ascorbinoxidază (v. p. 689) și reducerea acidului dehidroascorbic este catalizată de către ascorbinreductază. Prin intervenția ascorbinreductazei acidul dehidroascorbic poate fi redus în acid ascorbic de către glutatión (M. Yamaguchi și M. A. Joslyn, 1952).

Acidul dehidroascorbic formează microcristale din etanol absolut, p. t. 220–225°C (desc.), $[\alpha]_D^{20} + 50^\circ$ (valoare inițială, H₂O). În organele vegetale acidul dehidroascorbic însoțește întotdeauna acidul ascorbic (J. H. Roe și J. Oesterling, 1944). Aproape întotdeauna cantitatea de acid

ascorbic întrece pe cea de acid dehidroascorbic. Numai în puține cazuri a fost observată o situație inversă, de exemplu în semințele de *Juglans regia*, *Phaseolus vulgaris* și de *Curcubita pepo* (A. Scheunert și E. Theile, 1953).

În țesuturile vegetale transformarea acidului ascorbic în acid dehidroascorbic se realizează prin reacții de oxidare enzimatică și neenzimatică. Oxidarea enzimatică are loc sub acțiunea ascorbinoxidazei, identificată în diferite plante (H. Tauber și colab., 1935; A. Szent-Györgyi, 1939; G. Ramarsarma și colab., 1940; F. J. Dunn și C. R. Dawson, 1951) și dovedită a fi o Cu-proteidă (v. p. 689). Acidul ascorbic este oxidat și de către sistemul citocromoxidază-citocrom *c* (D. Keilin și colab., 1938/39), de polifenoloxidază (F. Kubowitz, 1938) și de alte oxidaze. Oxidarea neenzimatică a acidului ascorbic este catalizată în țesuturile vegetale de săruri ale metalelor grele, îndeosebi de ionii de cupru. Reducerea acidului dehidroascorbic în acid ascorbic este catalizată de enzima dehidroascorbin-reductaza și de către glutation (F. G. Hopkins și E. J. Morgan, 1936).

Sistemul acid ascorbic-acid dehidroascorbic intervine în procesele de oxidoreducere din plante și îndeplinește și alte funcții biologice, intervenind probabil și în procesul de fotosinteză (A. V. Blagovescenski, 1940).

Carența în vitamină C asociată cu carența în vitamină P determină la om boala numită scorbut.

Acidul dehidroascorbic are aceeași acțiune antiscorbutică ca și acidul ascorbic. De aceea prin vitamină C totală se înțelege suma acid ascorbic + acid dehidroascorbic.

Acidul ascorbic poate fi folosit în laborator ca reducător (R. Kuhn și F. Weygand, 1936).

Acidul ascorbic poate fi identificat în țesuturile vegetale pe baza proprietăților sale reducătoare, prin agitarea sucului stors cu o soluție de AgNO_3 acidulată cu acid acetic și observarea Ag metallic ce se separă (H. Molisch, 1921; O. Dischendorfer, 1937; A. Pietsch, 1942) sau prin tratarea sucului cu 2,6-diclorfenolindofenol și observarea decolorării acestuia prin reducere (J. Tillmans și colab., 1933; F. Weber, 1939).

O metodă foarte sensibilă pentru identificarea acidului ascorbic este cromatografia pe hîrtie (S. M. Partridge și L. W. Mapson, 1949; F. Weygand, 1952). Se mai pot utiliza pentru identificare și metode biologice.

Dozarea acidului ascorbic în extracte vegetale se poate face prin metode fizice și anume spectrofotometric sau polarografic (A. Fujita și T. Sakamoto, 1938) sau chimic prin titrare cu 2,6-diclorfenolindofenol (metoda J. Tillmans, 1927, modificată de numeroși autori). Pentru determinarea sumei acid ascorbic + acid dehidroascorbic a fost recomandată tratarea extractului cu acetat mercuric, reducerea acidului dehidroascorbic cu H_2S și titrare cu 2,6-diclorfenolindofenol (A. Emmeric și M. v. Eckelen, 1934–1938).

Ascorbigenul, care a fost izolat din varză creată, este o combinație a 3-hidroximetil-indolului cu acidul ascorbic. A fost obținut și sintetic din gramină și acid ascorbic (Z. Prochazka și colab., 1957, 1963; A. I. Virtanen, 1962).

Alte substanțe cu acțiune vitaminică. În organismele vegetale se mai găsesc substanțe cu acțiune vitaminică, dintre

care unele au fost tratate în cadrul altor capitole. Astfel prin vitamină F se înțelege o grupă de acizi polietilenici, ca acizii linolic (v. p. 336), linolenic (v. p. 338) și arachidonic (v. p. 340). Acești acizi considerați ca esențiali pentru organismul animal, ca făcând parte din structura unor lipide complexe din organismul animal, aparțin din acest punct de vedere grupului de substanțe numite vitagene. Carența în vitamină F ar duce la om și animale la tulburări în dezvoltarea și funcționarea pielii. Există indicații că ar participa la unele procese enzimatice.

Sub denumirea de vitamină P se înțelege o serie de glicozizi flavonici, găsiți de către A. Szent-Györgyi și colab. (1936) în sucul de lămâie. În extractul de lămâie, cunoscut sub numele de citrină, au fost identificați următorii glicozizi flavonolici: hesperidina, eriodictina, rutina, quercitrina și esculina (v. vol. II).

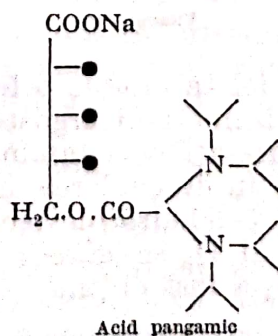
Datorită faptului că agliconii acestor glicozizi conțin două grupări hidroxilice în poziția orto capabile de a da naștere prin oxidare reversibilă la forme chinonice, se presupune că acești glicozizi ar constitui sisteme oxidoreducătoare care ar participa împreună cu vitamina C în procesul de respirație din plante (A. Szent-Györgyi, 1938). Pentru om vitamina P constituie împreună cu vitamina C un factor antiscorbutic.

Mezoinozitolul (v. vol. II), denumit și bios I este un factor de creștere suplimentar, necesar dezvoltării multor microorganisme, cărui i se atribuie în timpul din urmă și funcție vitaminică. Există și păreri contradictorii asupra funcționării mezoinozitolului, ca și coenzimă a amilazei (E.H. Fischer și F. Bernfeld, 1940; R. J. Williams și colab., 1944; R. L. Lane și R. J. Williams, 1948).

Nu se cunosc simptome de carență în inozitol la om, dar la șoareci determină alopecie (căderea părului) și anumite dermatite.

Datorită participării ei în numeroase procese metabolice colina (v. p. 403) este o substanță necesară organismelor animale, care trebuie introdusă prin hrană, ceea ce face ca ea să fie considerată ca substanță cu acțiune vitaminică. Carența în colină duce la animale la o serie întreagă de tulburări fiziologice. Colina este de asemenea un factor de creștere pentru unele microorganisme, cum sînt de exemplu pneumococii tip I, II, V și VIII, *Clostridium botulinum* și unii mutanți de *Neurospora crassa*.

În unele organe vegetale, cum sînt simburii de caise și cuticula boabelor de orez a fost găsită o diamină terțiară, numită acid pangamic

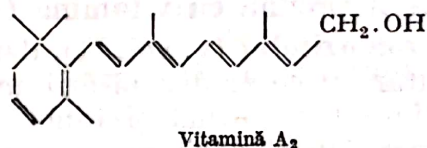
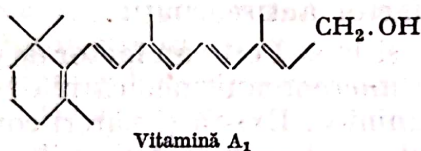


sau vitamină B₁₅, care funcționează probabil ca donor de grupări metil. Acidul pangamic a fost obținut în stare cristalină din organe animale (E. T. Krebs, 1951; R. C. Millet, 1957).

Carnitina, numită și vitamina B_T sau novaină este un factor de creștere pentru *Tenebrio molitor* (viermele de făină) și alte insecte (G. Fraenkel și colab., 1948; H. E. Carter și colab., 1952; T. Kaneko și R. Yoshida, 1962). S-a constatat că carnitina stimulează la om secreția pancreasului.

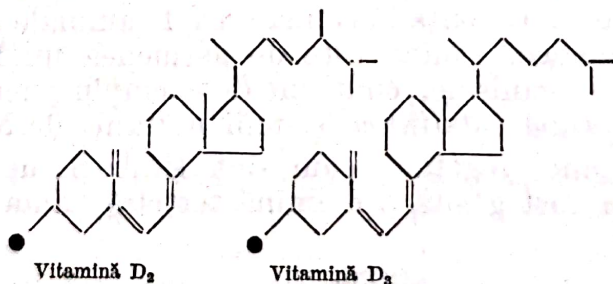
Se cunosc încă două grupe importante de vitamine liposolubile, vitaminele A și D, care nu se găsesc în plante dar se formează în organismul animal din substanțe de origine vegetală, numite din acest motiv provitamine.

Din grupa vitaminelor A fac parte vitaminele A₁ și A₂, antixeroftalmice. Vitamina A₁, numită și retinol, se formează în organismul animal din β-carotină și alte carotinoide cu funcție de provitamină A (v. p. 559), cum sînt în primul rînd α și γ-carotina, criptoxantina, fizioxantina și în general toate carotinoidele cu inel β-iononic neoxigenat, cu excepția epoxizilor care pot pierde ușor oxigenul epoxidic.



Vitamina A₂ este un dehidroretinol, care se găsește alături de vitamina A₁ în peștii din apele dulci.

Din grupa vitaminelor D fac parte vitaminele D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ și D₆, dintre care cele mai importante sînt vitamina D₂ și D₃. Vitamina D₂, numită și calciferol sau ergocalciferol, se formează în organismul animal sau sub acțiunea razelor ultraviolete din ergosterol (v. p. 376), cum este



provitamina D₂. Razele ultraviolete produc o fotoizomerizare a ergosterolului, în care iau naștere 5 izomeri ai ergosterolului, dintre care unul, vitamina D₂, manifestă proprietăți de vitamină. Transformarea ergosterolului în vitamină D₂ constă în deschiderea inelului B. După un mecanism analog se formează din 7-dehidrocolesterol vitamina D₃, numită și colecalciferol. Vitaminele D₂ și D₃ se găsesc în cantitate mai mare în untura de pește. Vitamina D₃ a fost obținută prin sinteză totală (H. H. Inhoffen, 1958).



Tabela 93

Principalele grupe de enzime vegetale

Grupa de enzime	Tipul de reacție în care intervin	Exemple	
		Enzima	Substrat și acțiune
1) Hidrolaze 1. Esteraze A. Carboxilesteraze	$R-COOR' \xrightleftharpoons[+H_2O]{+H_2O} R-COOH + HOR$	Lipaze Lecitinaze A Tanaze Clorofilaze	Gliceride $\rightarrow$ glicerol + acizi grași Lecitine $\rightarrow$ lisolecitine + acid gras nesaturat Galat de metil $\rightarrow$ ac. galic + metanol Clorofile $\rightarrow$ clorofilide + fitol
B. Fosfoesteraze	$H_2O_3P-O-R \xrightleftharpoons[+H_2O]{+H_2O} H_3PO_4 + HOR$	Fosfomonoesteraze Fitaze Lecitinaze C Nucleotidaze Nucleaze	Glicerofosfati $\rightarrow$ glicerol + acid fosforic Fitină $\rightarrow$ inozitol + acid fosforic Lecitine $\rightarrow$ digliceride + fosfat de colină Nucleotide $\rightarrow$ nucleozide + acid fosforic Acizi nucleici $\rightarrow$ mononucleotide
C. Sulfatesteraze	$HO_3S-O-R \xrightleftharpoons[+H_2O]{+H_2O} H_2SO_4 + HOR$	Glucosulfataze Sinigrinsulfataze	Glucozo-6-sulfat $\rightarrow$ glucoză + acid sulfuric Sinigrină $\rightarrow$ mirosinigrină + sulfat acid de potasiu
2. Carbohidraze A. Glicozidaze	$R-O-R' \xrightleftharpoons[+H_2O]{+H_2O} R-OH + HOR'$ (R și R' = resturi de glucidă) (la oligoglucide și glicozizi)	α -Glicozidaze β -Glicozidaze β -h-Fructozidaze	Oligoglucide sau glicozizi cu legătură α -glicozidică $\rightarrow$ oze respectiv aglicon Oligoglucide sau glicozizi cu legătură β -glicozidică $\rightarrow$ oze respectiv aglicon Zaharoză $\rightarrow$ glucoză + fructoză

B. Poliaze	(la poliglucide)	α -Amilaze	Amidon $\longrightarrow$ dextrine + maltoză
		Celulaze	Celuloză $\longrightarrow$ celobioză
		Inulaze	Inulină $\longrightarrow$ fructoză
		Poligalacturonaze (pectinaze)	Acizi poligalacturonici (cu legătură 1-4 glicozidică) $\longrightarrow$ acizi poligalacturonici inferiori
3. Amidaze			
A. Acilamidaze	$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{CONHR}' & \xrightleftharpoons[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{H}_2\text{O}} & \text{R}-\text{COOH} \\ +\text{H}_2\text{NR}' & & \end{array}$	Uree $\longrightarrow$ $\text{CO}_2 + \text{NH}_3$	
B. Cicloamidaze	$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \\ \text{---N---} \\ \end{array} & \xrightleftharpoons[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{H}_2\text{O}} & \begin{array}{c} \diagup \\ \text{---C---OH} \\ \diagdown \\ \text{---NH---} \\ \end{array} \end{array}$	Hidantoinaze	Hidantoină $\longrightarrow$ acid hidantoic
C. Nucleodesaminaze	$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{NH}_2 & \xrightleftharpoons[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{H}_2\text{O}} & \text{R}-\text{OH} + \text{NH}_3 \end{array}$ (R = rest de bază purinică sau pirimidinică)	Adenaze	Adenină $\longrightarrow$ hipoxantină + NH_3
D. Nucleozidaze	$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{Gl} & \xrightleftharpoons[+\text{H}_2\text{O}]{-\text{H}_2\text{O}} & \text{RH} + \text{Gl}-\text{OH} \end{array}$ (R-Gl=nucleozid ; RH=componentă azotată ; Gl-OH=glucidă)	Purinnucleozidaze	Adenozină $\longrightarrow$ adenină + riboză

Tabela 93 (continuare)

Grupa de enzime	Tipul de reacție în care intervin	Exemple	
		Enzima	Substrat și acțiune
4. <i>Proteaze</i>	$\begin{array}{ccc} R-CONHR' & \xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O} & R-COOH \\ & +H_2N-R' & \\ & (R \text{ și } R' = \text{resturi de monopeptide}) & \\ & (\text{la peptide}) & \end{array}$	Dipeptidaze	Dipeptide $\rightarrow$ monopeptide
A. <i>Peptidaze</i>		Aminopeptidaze	Poliipeptide $\rightarrow$ monopeptidă (N-terminală) + polipeptide inferioare
		Carboxipeptidaze	Poliipeptide $\rightarrow$ monopeptidă (C-terminală) + polipeptide inferioare
B. <i>Proteinaze</i>	(la proteide)	Papaine	Proteine $\rightarrow$ polipeptide + monopeptide
		Ficina	..
5. <i>Polifosfataze</i>	$\begin{array}{ccc} \text{Polifosfați} & \xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O} & \text{fosfați} \end{array}$	Tripolifosfataze	Tripolifosfat $\rightarrow$ pirofosfat + fosfat
A. <i>Anorganice</i>			
B. <i>Organice</i>	$\begin{array}{ccc} \text{Polifosfați organici} & \xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O} & \text{polifosfați} \\ \text{sau fosfați organici inferiori} & + \text{fosfat} & \\ \text{sau pirofosfat} & & \end{array}$	Apiraze	ATP $\rightarrow$ acid adenilic + acid pirofosforic
6. <i>Fosfamidaze</i>	$\begin{array}{ccc} R-NHPO_3H_2 & \xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O} & R-NH_2 + H_3PO_4 \end{array}$	Fosfamidaze	Creatinfosfat $\rightarrow$ creatină + acid fosforic

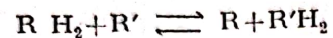
7. C-S hidrolaze A. Tioesteraze	$\text{R-COSR}' \xrightleftharpoons[\text{-H}_2\text{O}]{\text{+H}_2\text{O}} \text{R-COOH} + \text{HSR}'$	Acetilcoenzimă-A-acilaze	Acetilcoenzimă A $\rightarrow$ acid acetic + coenzimă A
B. β -Tioglicozidaze	$\text{Gl-S-R} \xrightleftharpoons[\text{-H}_2\text{O}]{\text{+H}_2\text{O}} \text{Gl-OH} + \text{HSR} \text{ (ca produs primar)}$ (Gl = rest de glucidă)	β -Tioglicozidaze	Mirosinigrină $\rightarrow$ aliisenevol + glucoză
II) Transferaze 1. Transmetilaze (metilferaze)	$\text{R-CH}_3 + \text{HR}' \rightleftharpoons \text{RH} + \text{CH}_3\text{R}'$	Betain - homocistein-transmetilaze	Betaină + homocisteină $\rightarrow$ N-dimetiletanolamină + metionină
2. Transacilaze	$\text{R-COR}' + \text{HR}'' \rightleftharpoons \text{RH} + \text{R}''\text{CO-R}'$	Piruvat-coenzimă A-transacetilaze	Acid piruvic + coenzimă A $\rightarrow$ acid formic + acetyl-coenzimă A
3. Transfosfataze	$\text{R-PO}_3\text{H}_2 + \text{HR}' \rightleftharpoons \text{RH} + \text{H}_2\text{O}_3\text{P-R}'$	ATP-hexozotransfosfataze (hexochinaze)	ATP + hexoză $\rightarrow$ hexozo-6-fosfat + ADP
		ATP-riboflavintransfosfataze (flavochinaze)	ATP + riboflavină $\rightarrow$ ADP + riboflavino-fosfat
4. Transglicozilaze	$\text{R-Gl} + \text{HR}' \rightleftharpoons \text{RH} + \text{Gl-R}'$ (Gl=glicozil)	Zaharozo-ortofosfat-transglucozidaze (zaharozofosforilaze)	Zaharoză + acid fosforic $\rightarrow$ α -D-glucozo-1-fosfat + D-fructoză
		Zaharozo-dextran-transglucozidaze (dextran-zaharaze)	Zaharoză + glucoză $\rightarrow$ dextran + fructoză

Grupa de enzime	Tipul de reacție în care intervin	Exemple	
		Enzima	Substrat și acțiune
5. <i>Transcetolaze</i>	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH} + \text{OC} - \text{R}_2 \rightleftharpoons \\ \\ \text{OH} \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{R}_1 - \text{CO} + \text{HOCH}_2 - \text{CO} - \text{C} - \text{R}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $ (R₁ și R₂ = resturi de glucidă)	Transcetolaze	Ribulozo-5-fosfat + ribozo-5-fosfat → aldehydă-3-fosfoglicerică + sedoheptulozo-7-fosfat
6. <i>Transaminaze</i>	$ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \rightleftharpoons $ $ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{O} = \text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $	L-Alanil-α-cetoglutarat-transaminaza	L-Alanină + acid α-cetoglutaric → acid piruvic + acid glutamic
7. <i>Transadenilaze</i>	$ \text{R-Ad} + \text{R}' \rightleftharpoons \text{R} + \text{AdR}' $ (Ad=rest adenilic)	ATP-nicotinamid-mononucleotid-transadenilaze	ATP + nicotinamidmononucleotid → DPN [®] + pirofosfat
8. <i>Transuridilaze</i>	$ \text{R-Ud} + \text{R}' \rightleftharpoons \text{R} + \text{Ud R}' $ (Ud = rest uridilic)	UDP-glucozopirofosforilaze (UTP-glucozo-1-fosfattransuridilaze)	UTP + α-glucozo-1-fosfat → UDP-glucoză + pirofosfat

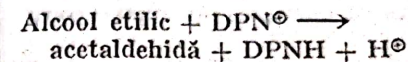
III) Oxidoreductaze

1. Transhidrogenaze anaerobe

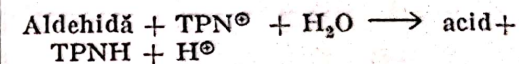
A. Cu donor și accep-
tor cunoscut



Alcooldehidrogenaze
(DPNH₂-aldehid-
transhidrogenaze)

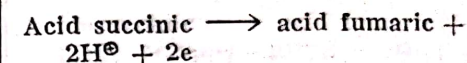


Aldehid-TPN-transhi-
drogenaze

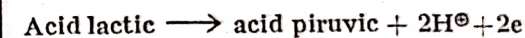


B. Cu donor sau accep-
tor necunoscut

Succindehidrogenaze



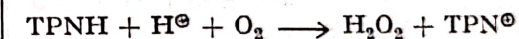
L-Lactatdehidroge-
naze



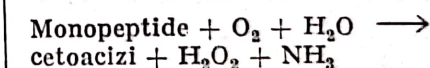
2. Transhidrogenaze aerobe



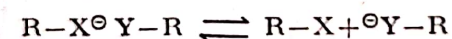
TPNH₂-O₂-trans-
hidrogenaze (fer-
mentul galben vechi)



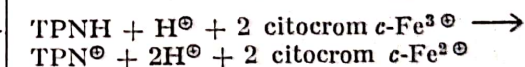
D-Aminoacid-O₂-trans-
hidrogenaze (D-ami-
noacid-oxidaze)



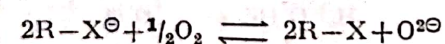
3. Transelectronaze anaerobe



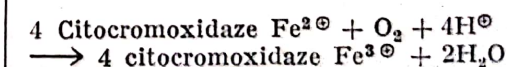
TPNH₂-citocrom c-trans-
electronaze (TPN-
citocrom c-reductaze)



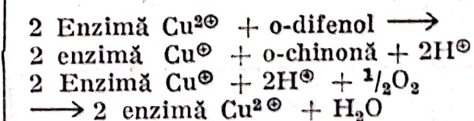
4. Transelectronaze aerobe (oxidaze)



Citocromoxidaze



Tirosinaze



L-Ascorbinatoxidaze

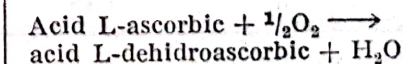


Tabela 93 (continuare)

704

Grupa de enzime	Tipul de reacție în care intervin	Exemple	
		Enzima	Substrat și acțiune
5. <i>Catalaze</i>	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$		
6. <i>Peroxidaze</i>	$\text{RH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{R}$		
IV) <i>Liaze și sinteze</i> 1. <i>Hidrataze și deshidrataze</i>	$\text{R} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{R}$	Fumarathidrataze (fumaraze)	Acid fumaric + H_2O $\longrightarrow$ acid malic
		D-2-fosfogliceratdeshidrataze (enolaze)	Acid-2-fosfoglicerice $\longrightarrow$ acid 2-fosfo-enolpiruvic + H_2O
		Carbonatanhidraze	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ acid carbonic
2. <i>Triozofosfalliaze</i>	$\text{Oze I} \rightleftharpoons \text{Trioză} + \text{Oze II}$ (Oze I = oze superioare) (Oze II = oze inferioare)	Fructozodifosfat-triozofosfalliaze (aldolaze, zimohexaze)	Fructozo-1.6-difosfat $\longrightarrow$ D-glicerinaldehidfosfat + fosfat de dioxiacetonă
3. <i>Carboliaze și carbosinteze</i> A) α -Cetoaciddecarboxilaze	$\text{R}-\text{CO}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\text{H}}{\text{CO}} + \text{CO}_2$	Piruvatdecarboxilaze	Acid piruvic $\longrightarrow$ aldehydă acetică + CO_2
		Oxalilacetat- β -decarboxilaze	Acid oxalacetic $\longrightarrow$ acid piruvic + CO_2

B. α -Aminoacid decarboxilaze	$R-CHNH_2COOH \rightleftharpoons R-CH_2NH_2 + CO_2$	L-Lisindecarboxilaze	Lisină $\rightarrow$ cadaverină + CO_2
		L-Glutamatdecarboxilaze	Acid glutamic $\rightarrow$ acid γ -aminobutiric + CO_2
C. Transhidrogenaze decarboxilante	Decarboxilare oxidativă	Piruvatoxidaze	Acid piruvic $\rightarrow$ acid acetic + CO_2
		Enzime malice	Acid malic $\rightarrow$ acid piruvic + CO_2
4. C-S-liaze și sinteze	Determină desfacerea și formarea legăturilor C-S (fără participarea apei)	Aliinaze (aliinliaze)	2 Aliină $\rightarrow$ alicină + 2 acid piruvic + NH_3
5. C-N-liaze și sinteze	Determină desfacerea și formarea legăturilor C-N (fără participarea apei)	Argininsuccinat-argininliaze	Acid L-argininsuccinic $\rightarrow$ L-arginină + acid fumaric
V) Izomeraze și racemaze	A $\rightleftharpoons$ B	Fosfohexoizomeraze (glucozo-6-fosfatizomerază)	Glucozo-6-fosfat $\rightarrow$ fructozo-6-fosfat
		Fosfoglucomutaze (glucozo-1-6-mutaze)	Glucozo-1-fosfat $\rightarrow$ glucozo-6-fosfat
		Lactat racemaze	Acid D-lactic $\rightarrow$ Acid D,L-lactic
			Acid L-lactic $\rightarrow$
1. Izomeraze			
2. Racemaze	Formele D sau L $\rightarrow$ forma D L		

J. Franklin, 1946 ; J. R. Bradfield, 1947 ; E. H. Lucas și R. U. Byerrum, 1951 ; P. M. Sibly și J. G. Wood, 1951) și altele.

În prezentul capitol au fost descrise nu numai enzimele respectiv coenzimele cu structură cunoscută, ci au fost arătate și proprietăți ale altor enzime. Numeroase reacții enzimatică au mai fost arătate în alte capitole la descrierea diferitelor substanțe din plante. Analiza mai detaliată a tuturor transformărilor metabolice din organismele vegetale, catalizate de diferite enzime, cade în sarcina biochimiei vegetale dinamice și a fiziologiei vegetale. De aceea sînt prezentate aici, numai sub formă de tabel principalele grupe de enzime din plante cu indicarea sensului în care se manifestă acțiunea lor catalitică (tabela 93).

PRINCIPII DE IZOLARE, PURIFICARE ȘI DETERMINARE

Enzimele se extrag din țesuturile vegetale cu apă sau solvenți organici, ca de exemplu cu glicerol anhidru, la temperaturi joase, respectîndu-se condiții de pH potrivite pentru diferitele enzime. Pot fi supuse operației de extragere testurile deshidratate prin tratare cu acetonă, sau materialul vegetal uscat și mojarat cu nisip de cuarț în vederea distrugerii celulelor, ceea ce permite o extragere mai completă a enzimelor endocelulare. Enzimele se pot elibera din celule și prin autoliză, care poate fi condusă prin respectarea anumitor condiții de pH, temperatură și adaosuri de substanțe, ca toluen, electroliți și altele, în așa fel încît enzimele să se obțină într-o stare de puritate relativ înaintată. Se poate realiza astfel chiar o separare pe grupe a diferitelor enzime (R. Willstätter și colab., 1918, 1925 ; W. Grassmann și H. Dyckerhoff, 1928).

Pentru separarea enzimelor din amestec și purificare se folosesc diferite metode. Încă mai demult a fost folosită metoda de adsorbție pe materiale adsorbante, ca geluri de hidroxid de Al sau Fe, caolin, pămînt de infuzorii, CaCO_3 , Al_2O_3 ș.a. (Th. Schwann, 1836 ; A. Danilevski, 1862 ; D. Hammarsten, 1874 ; R. Willstätter, 1928). Adsorbția enzimelor pe materiale adsorbante este puternic influențată de alte substanțe însoțitoare (H. Kraut și colab., 1924—1927). În timpul din urmă au fost dezvoltată pe aceste baze metode de separare și purificare cromatografice, ce folosesc coloane adsorbante, schimbători de ioni sau solvenți organici parțial miscibili între ei (K. Agner, 1938 ; J. B. Sumner și colab., 1940 ; F. Turba, 1948/49 ș.a.). Rezultate bune s-au obținut mai recent prin folosirea unor derivați ai celulozei ca material adsorbant, ca de exemplu la izolarea și purificarea asparaginazei din *Clostridium cadaveris* (A. Ia. Nikolaev, 1961). Unele enzime își mențin activitatea în stare adsorbită, altele devin parțial active sau inactive.

Alte metode folosite la identificarea, separarea și purificarea enzimelor sînt : precipitarea fracționată, electroforeza, electrodiaaliza și cromatografia.

Cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie au fost de exemplu identificate în diferite organe, ca rădăcinile de porumb, plantule de fasole etc. transaminaze care transferă gruparea $-\text{NH}_2$ de la 17 aminoacizi diferiți

la cetoacizi cum sînt acidul α -cetoglutaric și acidul oxalilacetic (D. G. Wilson și colab., 1954).

Se obțin cîteodată, ca de exemplu în cazul unor pirimidinnucleozid-desaminaze, rezultate bune la purificarea enzimei, prin combinarea metodei de adsorbție cu cea cromatografică (E. H. Mürer, 1961) sau în cazul arginazei din stafilococi prin combinarea metodei electroforezei cu cea cromatografică (E. Soru, 1961) etc.

Puritatea unei enzime se exprimă prin unitățile enzimatice ce se găsesc într-un g sau mg al preparatului. Prin unitate enzimatică se înțelege cantitatea de enzimă care determină în anumite condiții și într-un anumit timp transformarea unei anumite cantități de substrat. Unitatea enzimatică are deci o valoare convențională pentru diferitele enzime.

Pentru stabilirea activității unor enzime, ca de exemplu a proteazelor s-a făcut uz mai recent și de metoda polarografică. Înălțimea undei polarografice este influențată de activitatea desfășurată de enzimă și de temperatură (I. D. Ivanov, 1961).

Determinarea cantitativă a enzimelor se face principial prin dozarea produșilor rezultați în urma acțiunii enzimei.

Principiile de izolare și determinare a coenzimelor respectiv vitaminelor cu structură cunoscută au fost arătate la descrierea acestora.

IMPORTANȚA FIZIOLOGICĂ

Datorită participării lor la toate procesele anabolice și catabolice din organismele vii, enzimele și vitaminele fac parte din grupele de substanțe naturale de covîrșitoare importanță fiziologică.

UTILIZARI PRACTICE

Enzimele sînt de mare importanță în procesele tehnologice de fermentații de diferite tipuri. Preparate de enzime sînt folosite în laboratoare și industrie în reacții catalizate de acestea. În combaterea unor perturbări metabolice la om și animale, care sînt atribuite unei insuficiențe în enzime, se utilizează preparate de enzime de origine animală și vegetală.

Vitaminele găsesc o largă aplicație în terapia umană și animală, după cum a fost arătat la descrierea diferitelor coenzime respectiv vitamine.

Capitolul XI

SUBSTANȚE DE CREȘTERE

(fitohormoni, auxine)

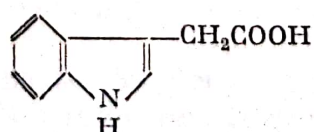
În plantele superioare au fost identificate substanțe organice care, în concentrație foarte mică, induc sau activează alungirea sau creșterea celulelor sau a organelor vegetale. Aceste substanțe sînt cunoscute sub denumiri diferite, ca aceea de substanțe de creștere, stimulatori sau regulatori de creștere, fitohormoni sau auxine. Nepotrivirile care există încă în literatura de specialitate cu privire la nomenclatură și la acțiunea exercitată de aceste substanțe sînt cauzate în special de faptul că rolul lor fiziologic este încă insuficient cunoscut.

După ce s-a dedus că anumite substanțe, neidentificate, din coleoptile trebuie să fie responsabile pentru fototropism (A. Paál, 1919), s-a ajuns apoi la concluzia că aceleași substanțe exercită și o acțiune de promovare a creșterii (A. Södling, 1923; N. Cholodnîi, 1927; F. W. Went, 1928).

Mai tîrziu F. Kögl (1933, 1934) a descris izolarea din diferite organe vegetale și din urină a două substanțe de creștere, pe care le-a numit auxina *a* și *b*.

Numeroase încercări ulterioare și îndeosebi mai noi, de a confirma existența auxinei *a* și *b* în plantele superioare au eșuat însă și substanțe sintetice de construcție analogă s-au dovedit a nu acționa ca substanțe de creștere (F. Kögl și O. A. de Bruin, 1950; J. B. Brown și colab., 1950; W. Terpstra, 1953). În consecință auxina *a* și *b* nu mai trebuie considerată astăzi ca făcînd parte din substanțele de creștere.

În căutarea altor substanțe care activează creșterea, F. Kögl și colab. (1934) au reușit să izoleze din organe vegetale o substanță, numită mai întîi heteroauxină, care a fost identificată a fi acidul 3-indolil-acetic



Acid 3-indolil-acetic

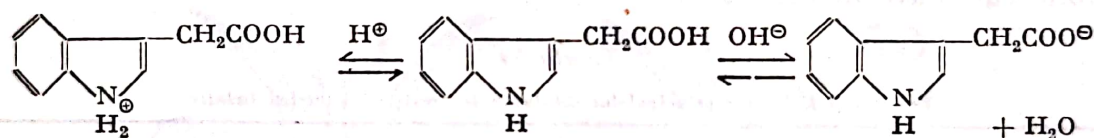
(acid β -indolil-acetic). În toate plantele superioare și inferioare acidul 3-indolil-acetic este probabil foarte răspândit. A fost identificat cu certitudine în fungii și drojdii (N. Nielson, 1931), apoi în *Asparagus officinalis*, *Brassica* sp., *Raphanus* sp. (J. Lefèvre, 1938), boabele de grâu, în cantitate de 1 mg pro kg (A. J. Haagen-Smit și colab., 1941), mediile de cultură de *Penicillium notatum* (D. C. Cram și M. Tischler, 1948), boabele de porumb, în cantitate de 5 μ g pro g (D. Jerchel și R. Müller, 1951), varză creată (D. v. Denfer și colab., 1952), rădăcinile de grâu (K. Lexander, 1953), coleoptilele de ovăz (W. Terpstra, 1953), soia, spanac, tomate, tutun, orz (A. J. Vlitos și W. Mendt, 1953) etc. În cantitate relativ mare a fost găsit în frunzele tinere de *Sinapis alba* (R. Bronchart, 1957).

În cantitate mică se găsește acid 3-indolil-acetic și în urina omului. Acidul 3-indolil-acetic este foarte greu solubil în apă.

Este probabil că acidul 3-indolil-acetic se formează în plantele superioare din triptofan. Numeroase microorganisme, ca mușegaiul *Rhizopus* (K. V. Thimann, 1935), *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens* și *Agrobacterium tumefaciens* (B. B. Stowe, 1955) transformă triptofanul în acid 3-indolil-acetic.

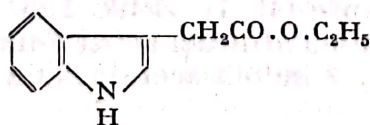
Prin administrare de polifenoli se obține o intensificare a transformării biochimice a triptofanului în acid 3-indolil-acetic (S. A. Gordon și L. G. Paleg, 1961).

Acidul indolil-acetic are caracterul unui amfolit slab bazic.



Sintetic acidul 3-indolil-acetic se poate obține prin mai multe metode, de exemplu plecând de la N-acetil-indoxil (C. Nenișescu și D. Răileanu, 1956).

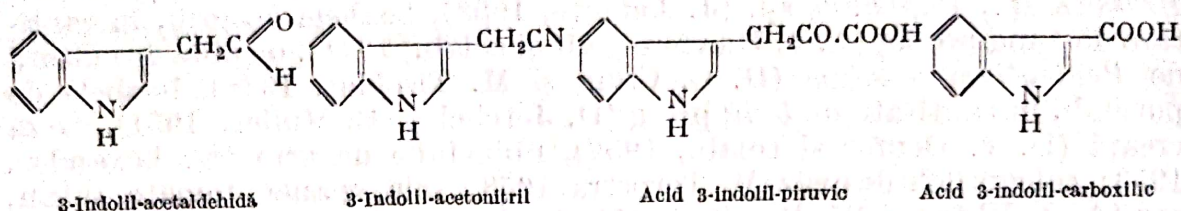
După izolarea acidului 3-indolil-acetic au mai fost găsiți în diferite organe vegetale o serie de derivați ai acestuia și substanțe înrudite, cu nucleu indolic, care se manifestă toate ca substanțe de creștere. Astfel, în boabele necoapte de porumb și în endospermul de mere a fost găsit esterul etilic al acidului 3-indolil-acetic (C. T. Redemann și colab., 1951; F. G. Teubner, 1953).



Ester etilic al acidului 3-indolil-acetic

În numeroase extracte de plante a fost identificată 3-indolil-acetaldehida (P. Larsen, 1939, 1949, 1951; T. Yamaki și K. Nakamura, 1952; S. A. Gordon și colab., 1949, 1954). 3-Indolil-acetonitrilul a fost izolat din varză creată (E. R. Jones și colab., 1952), varză albă și roșie (D. v. Denffer și colab., 1952), rizomul de *Aegopodium podagraria* (T. A. Bennet-

Clark și N. P. Kefford, 1953), tomate și simburii de struguri (J. P. Nitsch și C. Nitsch, 1955), acidul 3-indolil-piruvic a fost găsit în endospermul.



de porumb (B. B. Stowe și K. V. Thimann, 1953) și acidul 3-indolil-carboxilic în unele țesuturi ale tomatelor (G. Clarke și colab., 1959).

Cantități relativ mari de 3-indolil-acetonitril au fost găsite în *Brassica* sp. (H. Linser, 1961).

Acești derivați indolici reprezintă probabil etape intermediare în biosinteza acidului 3-indolil-acetic plecând de la triptofan (S. A. Gordon și F. S. Nieva, 1949).

În frunzele multor plante a fost găsită o enzimă care hidrolizează indolil-3-acetonitrilul cu formare de acid indolil-acetic (K. V. Thimann și S. Mahadevan, 1961), iar din rădăcinile de linte a fost izolată o enzimă care degradează acidul 3-indolil-acetic (P. E. Pilet, 1962).

Proprietăți fizice ale principalelor substanțe de creștere cu nucleu indolic sînt date în tabela 94.

Tabela 94

Proprietăți fizice ale principalelor substanțe de creștere cu nucleu indolic

Denumirea substanței	Forma	p.t. sau p.f. °C
Acid 3-indolil-acetic	foițe (din benzen)	164—168
Acid 3-indolil-piruvic	cristalin (din acid acetic glacial)	
3-Indolil-acetaldehidă	lichid	p. f. 120
3-Indolil-acetonitril	cristalin	35—36

Alți derivați constituind probabil produși intermediari în metabolismul acidului 3-indolil-acetic sînt acidul 3-indolil-acetil-asparagic găsit în semințele de *Magnolia* sp., *Gleditschia triacanthos*, *Lupinus angustifolius* și *Papaver somniferum* (H. D. Klämbt, 1960) și 3-indolil-acetil-β-D-glucoza identificată în diferite plante (M. H. Zenk, 1961).

În conopidă au fost identificați acizii 3-indolil-carboxilic, 3-indolil-acetic, 3-indolil-propionic, 3-indolil-acetaldehida și 3-indolil-acetonitrilul (F. Müller, 1961).

Există deci în plante un complex de substanțe cu nucleu indolic care funcționează ca substanțe de creștere. În tabela 95 este dată concentrația maximă în substanțe de creștere găsite în diferite organe sau țesuturi vegetale (după A. C. Leopold, 1955).

Substanțele de creștere de tip indolic există în plante sub două forme, legate de un suport proteic și libere. Cele fixate, probabil adsorbitive de proteide, sînt puțin mobile, cele libere sînt mobile și sînt transpor-

Tabela 95

Concentrația maximă în substanțe de creștere găsite în unele plante

Planta	Organul sau țesutul	μg echivalenți acid 3-indolil-acetic în 1 kg material proaspăt	Autori
Porumb	endosperm	105.000	J. Berger și G. S. Avery (1944)
	bobul întreg	14.800	A. J. Haagen-Smit (1946)
<i>Lilium candidum</i>	tulpină	83.900	W. S. Stewart și N. W. Stuart (1942)
Griș	endosperm	22.000	A. J. Haagen-Smit și colab. (1942)
	endosperm	170	G. S. Avery și colab. (1941)
Ovăz	boabe	1.000	"
Orez	endosperm	250	"
Sfeclă	semințe	250	"
Floarea-soarelui	tulpină	74	J. H. M. Henderson și J. Bonner (1952)
<i>Beta vulgaris</i>	semințe	50	A. J. Avery și colab. (1941)
Ananas	frunze tinere	11	J. van Overbeck și colab. (1947)
Fasole	frunze tinere	8	K. Shoji și colab. (1951)
<i>Macrocystis pyrifera</i>	frunze	0,5	J. van Overbeck (1940)

tate ușor spre diferitele organe în creștere (S. G. Wildman și S. A. Gordon, 1942; P. Larsen, 1951). În figura 25 este prezentat conținutul în substanțe de creștere al plantulelor de ananas (după J. van Overbeck și colab., 1949).

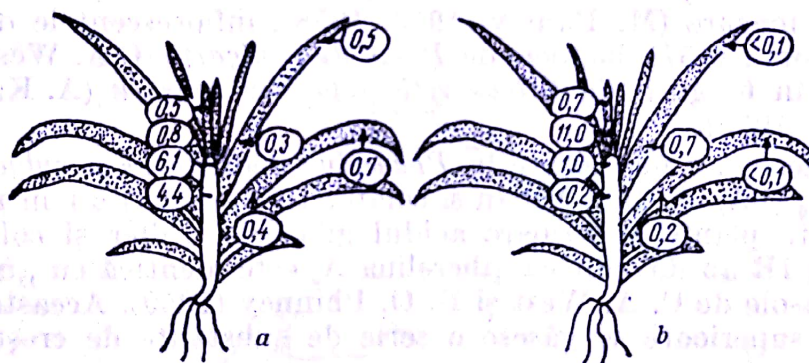


Fig. 25. — Distribuția substanțelor de creștere (a libere, b legate) în plantule de ananas μg la 1 kg substanță proaspătă, calculat în acid indolil-acetic.

Numeroși derivați ai acidului 3-indolil-acetic sau substanțe cu structură mai mult sau mai puțin înrudită, preparate pe cale sintetică exercită de asemenea acțiune de promovare a creșterii și sînt folosite în concentrații mici, sub denumirea de substanțe de creștere, în practica agricolă. Unele din cele mai eficace din aceste substanțe sînt acidul 4-clor-3-indolil-acetic (C. Hansch și colab., 1950/51) și acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (P. W. Zimmermann și A. E. Hitchcock, 1942). Aceleași substanțe manifestă în concentrații mai mari o acțiune de distrugere selectivă a unor plante și sînt utilizate în practica agricolă ca ierbicide.

Prin numeroase cercetări s-au găsit o serie de corelații între structura substanțelor și acțiunea lor de stimulare a creșterii (K. V. Thimann,

1935 ; F. W. Went, 1940 ; R. M. Muir și colab., 1949 ; J. A. Bentley, 1950 ș.a.).

În anii din urmă a fost găsită în plantele superioare o altă clasă de substanțe de creștere numite **gibereline**, care fuseseră descoperite mai întâi în mediile de cultură a unui mucegai. T. Yabuta și T. Hayashi (1939) au izolat din mediul de cultură a mucegaiului *Gibberella fujikuroi*, care cauzează boala numită „bakanac” la orez, o substanță pe care au numit-o giberelina A. Mai târziu s-a găsit că în mediile de cultură de *Gibberella fujikuroi* există patru substanțe cu structură înrudită : acidul giberelic, giberelina A₁, giberelina A₂ și giberelina A₄ și că aceste substanțe pot interveni în concentrații foarte mici în procesul de creștere și alte procese fiziologice ale plantelor superioare (T. Yabuta și colab., 1951 ; B. E. Cross și colab., 1954 ; M. Bradley, 1956 ; F. Lona, 1956 ; P. W. Brian, 1957 ; B. B. Stowe și T. Yamaki, 1957 ; F. H. Stodola și colab., 1957). Modificând condițiile obișnuite de cultură a mucegaiului s-au găsit în mediile de cultură alte două gibereline, A₇ și A₉ (B. E. Cross și colab., 1960, 1962). În toate cazurile apare în cantitate mai mare acidul giberelic. Acidul giberelic a fost identificat și în culturi de azotobacter (V. Vančura, 1961).

Acțiunea exercitată de aceste substanțe a trezit presupunerea că ele ar exista și în plantele superioare. Cercetările în această direcție au dus mai întâi la izolarea giberelinei A₁, care a fost găsită în boabele necoapte de *Phaseolus multiflorus* (J. Mac Millan și P. J. Suter, 1956), boabele încolțite de mazăre (M. Radley, 1956, 1958), inflorescențele de *Brassica napus* (F. Lona, 1957), boabele de *Phaseolus vulgaris* (C.A. West și colab., 1958/59) și în mugurii de *Citrus reticulata* var. *unshiu* (A. Karawada și Y. Sumiki, 1959).

Mai recent au fost găsite în *Phaseolus multiflorus* și *vulgaris* giberelinele A₅, A₆ și A₈ (J. Mac Millan și colab., 1958—1960) iar în malt, cât și în mai multe plante superioare acidul giberelic (Adler și colab., 1960). Spectrele în IR au dovedit că giberelina A₅ este identică cu „factorul II” izolat din fasole de C. A. West și B. O. Phinney (1959). Aceasta indică că în plantele superioare se găsesc o serie de substanțe de creștere de tip giberelic.

Giberelinele A₁ și A₅ se găsesc în boabele de fasole în cantitate de aproximativ 2,0 respectiv 1,0 mg/kg boabe proaspete.

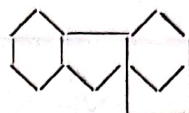
Gibereline au fost identificate și în alte organe vegetale, ca de exemplu în coleoptilele de grâu (G. M. Simpson, 1958), nucile de cocos (M. Radley și E. Dear, 1958), semințele de salată (S. Blumenthal-Goldschmidt și A. Lang, 1960), ferige (J. W. Knobloch, 1957 ; C. W. Wardlaw și G. C. Mitra, 1958), mușchi (G. C. Mitra și A. Allsopp, 1959), alge verzi (L. Provasoli, 1957 ; H. Conrad și colab., 1959), algele brune *Fucus vesiculosus* (M. Radley, 1961) etc.

După cercetări mai îndelungate, structura giberelinelor a putut fi lămurită (în primul rând de către autorii citați mai sus). Formula sterică a acidului giberelic și a altor gibereline a fost stabilită de B. E. Cross și colab. (1959) și S. Masamune (1961).

Giberelinele pot fi considerate ca diterpenoide tetraciclice (v. vol. II), de tip special, care derivă de la perhidrofluoren, respectiv de la sistemul tetraciclic, numit giban



Perhidrofluoren



Giban

În tabela 96 sînt date formulele de structură și constante fizice ale giberelinelor găsite în plante și în mediile de cultură de *Gibberella*. Punctele de topire diferite pentru aceeași giberelină corespund formelor polimorfe.

Tabela 96

Structura și constante fizice ale giberelinelor găsite în plante și în medii de cultură de *Gibberella*

Denumirea	Formula de structură	p.t. °C	$[\alpha]_D$	Găsit în plante (pl) sau mucegăliuri (mc)
Acid giberelic		233—235	+ 92°	mc și pl
Giberelină A ₁		285 255—258	+ 42° + 36°	mc și pl
Giberelină A ₂		256 235—237	+ 12°	mc

Tabela 96 (continuare)

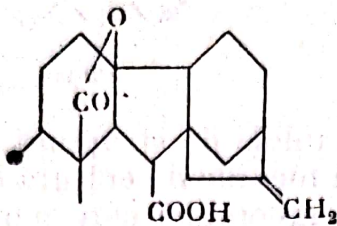
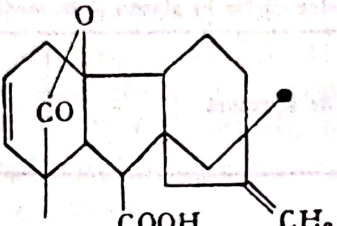
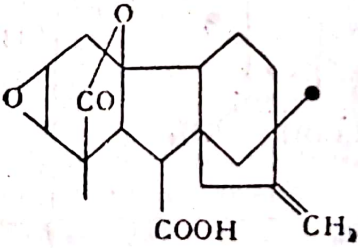
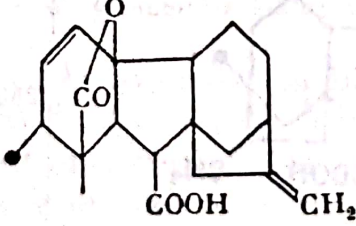
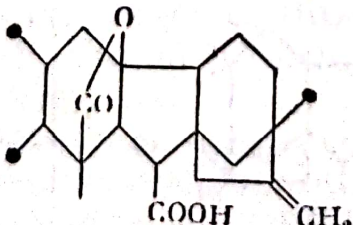
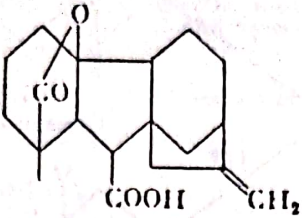
Denumirea	Formula de structură	p.t. °C	$[\alpha]_D$	Găsit în plante (pl) sau mucegaiuri (mc)
Giberelină A ₄		255 214–215	– 3°	mc
Giberelină A ₅		260–261	– 77°	pl
Giberelină A ₆		222–225 206–209	– 20° ($[\alpha]_D^{26}$)	pl
Giberelină A ₇		202 (prisme) 169–172 (ace)	+ 20° ($[\alpha]_D^{24}$)	mc
Giberelină A ₈		210–215	+ 13° ($[\alpha]_D^{23}$)	pl

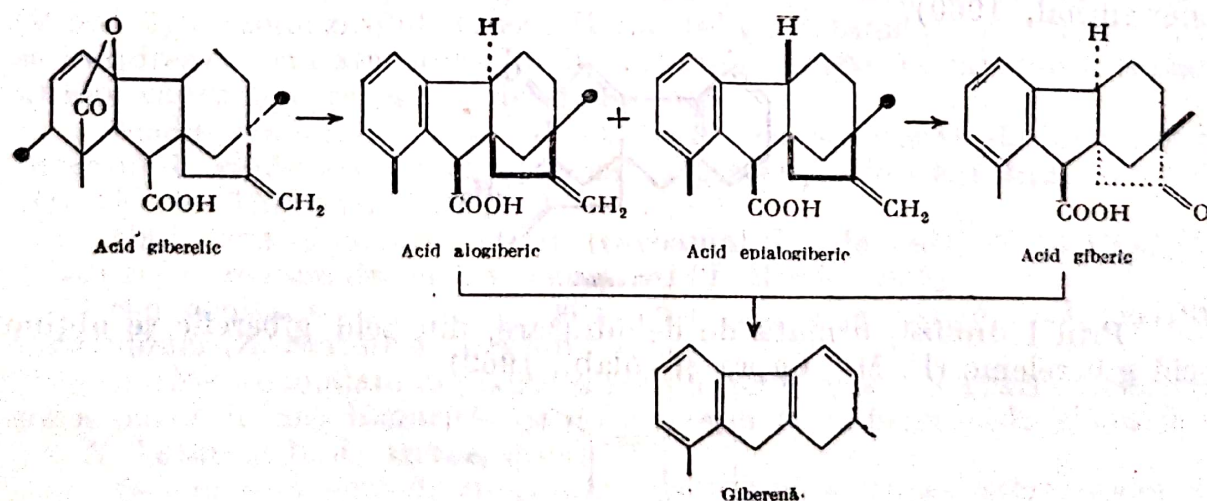
Tabela 96 (continuare)

Denumirea	Formula de structură	p.t. °C	$[\alpha]_D$	Găsit în plante (pl) sau mucezături (mc)
Giberelină A ₉		208—211	-22° ($[\alpha]_D^{17}$)	mc

Din *Fusarium moniliforme* a fost obținută o giberelină cu activitate fiziologică ridicată, a cărei structură nu este încă precizată (S. N. Litvinenko, 1959; A. J. Mc Comb, 1961).

La stabilirea configurației absolute a giberelinelor a servit, între altele, și metoda dispersiei optice rotatorii (G. Stork și H. Newman, 1959; J. E. Grove și colab., 1961/62).

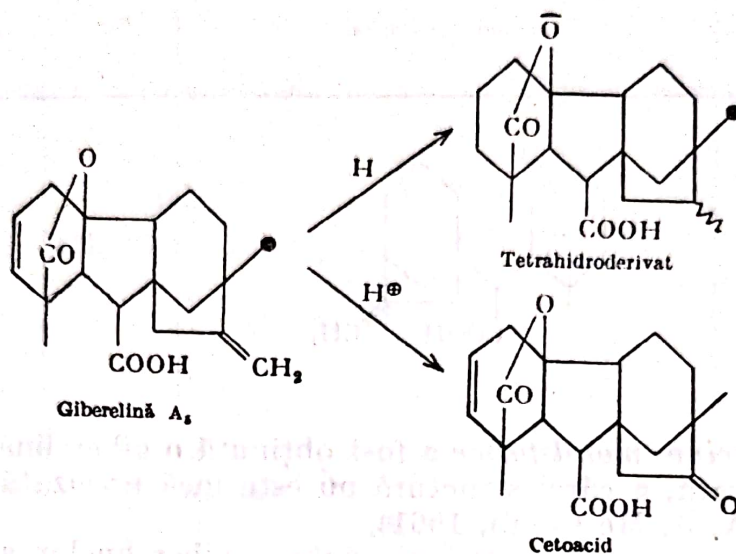
Acidul giberelic dă prin hidroliză acidă, la temperatura camerei, acizii alogiberic și epialogiberic, care prin tratare mai energică cu acizi suferă o rearanjare de tip Wagner-Meerwein cu transformare în cetoacidul numit acid giberic (B. E. Cross, 1954; P. W. Brian și colab., 1956; T. P. C. Mulholland și colab., 1954, 1958; F. Mc Capra și colab., 1962). Acizii alogiberic și giberic trec prin dehidrogenare cu selen în hidrocarbura numită giberenă (T. Yabuta și colab., 1954).



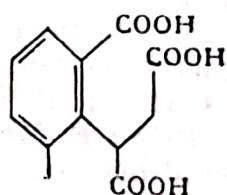
Acidul ($\pm$)-giberic a fost obținut prin sinteză totală (H. J. E. Loeventhal și S. K. Malhotra, 1962).

În mod analog suferă rearanjări Wagner-Meerwein și giberelina A₁ și A₅, cu formarea cetoacizilor corespunzători. Giberelina A₅ se transformă

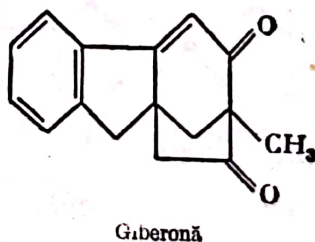
prin hidrogenare într-un tetrahidroderivat (N. Takahashi și colab., 1957 ; D. E. Cross, 1960 ; J. Mac Millan și colab., 1960)



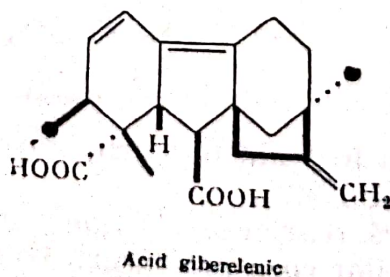
Acidul (±)-giberic a fost preparat plecând de la acidul tricarboxilic cu structura următoare (H. J. E. Loewenthal și S. K. Malhotra, 1962)



Pe cale sintetică a fost obținută dicetona numită giberonă (H. J. E. Loewenthal, 1960)



Prin hidroliză, urmată de dehidratare, din acid giberelic se obține acid giberelenic (F. Mc Capra și colab., 1962)



Acțiunea de stimulare a creșterii exercitată de acidul giberelic este în general mai mare decât a celorlalte gibereline. În tabela 97 sînt date activitățile diferențiale de stimulare a creșterii ale acidului giberelic și giberelinei A_5 pentru mutanții d-1, d-2 și d-3 la porumb (după J. Mac Millan și colab., 1960).

Tabela 97
Activități diferențiale de stimulare a creșterii ale acidului giberelic și giberelinei A_5

Mutant de porumb	Acid giberelic	Giberelină A_5
d-1	100	10
d-2	100	500
d-3	100	100

La plante din familia *Cucurbitaceae* s-a constatat o acțiune de creștere mai accentuată produsă de giberelinele A_4 și A_7 (Lockhart și Deal, 1960; P. W. Brian și Hemming, 1961).

Spre deosebire de substanțele de creștere de tipul acidului 3-indolil-acetic, giberelinele sînt fără acțiune asupra rădăcinilor plantelor și au numai puțin efect asupra secțiunilor de plantule sau coleoptile (P. W. Brian și colab., 1955, 1957; D. N. Purves și Hillman, 1958; A. W. Galston și Warburg, 1959). Între gibereline și derivații indolil-acetici se manifestă sinergism.

Există indicații că în activitatea biologică a giberelinelor ar juca un rol deosebit gruparea lactonică și grupările hidroxilice (J. H. Henderson și H. D. Graham, 1962).

În plantele inferioare și superioare există numeroase alte substanțe despre care se știe că intervin în procesul de creștere. Astfel de substanțe cum sînt biotina (v. p. 678), β -carotina (v. p. 550), acidul traumatic (v. p. 438), mezoinozitolul (v. vol. II), acidul pantotenic (v. p. 641) și altele, se încadrează prin structura lor în diferitele grupe de substanțe tratate în alte capitole și se găsesc descrise acolo.

Acidul traumatic pare că acționează ca substanță de creștere în procesul de vindecare a rănilor numai în prezența altor substanțe de creștere (K. V. Thimann, 1948).

Unii derivați ai uretanului (carbamatului de etil), $H_2NCOOC_2H_5$, intervin în procesul de reglare a creșterii (J. Mirek, 1959).

S-a constatat acțiune de stimulare a creșterii și la unii derivați pirimidinici (Z. Šormová și colab., 1960).

Au fost semnalate în plante și substanțe de creștere a căror structură nu a putut fi încă lămurită, ca de exemplu în rădăcinile de *Vicia faba* (A. N. Lahiri și L. J. Andus, 1960).

Se cunosc o serie de substanțe care inhibă acțiunea substanțelor de creștere. Astfel de substanțe, numite antiauxine, sînt acidul γ -fenilbutiric (F. Skoog și colab., 1942), hidrazida maleică (D. L. Schoene și O. L. Hoffmann, 1940; A. C. Leopold și W. H. Klein, 1952), cumarina și alte lactone (W. A. Andreae, 1952/53), cît și alte substanțe încă neidentificate,

ca de exemplu antiauxinele extrase din *Crahe tartaria* (A. M. Grodzinski și colab., 1960).

Substanțe cu acțiune antiauxinică și anume o cetolactonă și o hidroxilactonă cu structură încă incomplet lămurită, au fost găsite și în mediile de cultură de *Gibberella fujikuroi* (P. Wierzechowski și Z. Wierzechowska, 1962).

PRINCIPII DE EXTRAGERE, IDENTIFICARE ȘI DOZARE

Substanțele de creștere se extrag din țesuturile vegetale cu apă sau cu solvenți organici, ca alcool, eter etilic, acetona, cloroform. În cazul când substanțele de creștere sînt legate de o proteidă, complexul se extrage cu apă la pH potrivit și se supune hidrolizei alcaline sau enzimatic.

Separarea diferitelor substanțe de creștere între ele și de alte substanțe însoțitoare se face cel mai bine prin cromatografie pe hîrtie (W. Terpstra, 1953; S. P. Sen și A. C. Leopold, 1954) sau prin cromatografie pe coloană (C. T. Redemann și colab., 1951; H. Linser și F. Maschek, 1953), sau prin metoda repartiției între solvenți (F. Kögl și colab., 1933/34). S-a recomandat și metoda separării prin distilare fracționată (P. Larsen, 1940; T. Yamaki și K. Nakamura, 1952; M. Behrens și A. Fischer, 1954).

Acidul 3-indolil-acetic poate fi identificat ca picrat (F. Kögl și D. G. Kostermann, 1935), ca produs de adădire cu 1,3,5-trinitrobenzen (C. T. Redemann și colab., 1951) sau prin punctul de topire și spectrul în IR (J. Berger și G. S. Avery, 1944).

Aprecierea cantitativă a substanțelor de creștere de tip indolic se face prin metode colorimetrice specifice nucleului indolic, cum este reacția Adamkiewicz-Hopkins descrisă la reacțiile protidelor (v. p. 284) sau mai bine prin metode biologice care folosesc ca test îndeosebi comportarea coleoptilelor de *Avena sativa* (F. W. Went, 1928). Acidul 3-indolil-acetic poate fi identificat și dozat prin metoda oscilopolarografică după Heyrovsky (K. Ramshorn, 1958).

Giberelinele se extrag din plante sau mediile de cultură a mușcicilor cu solvenți organici nemiscibili cu apa și se separă și dozează cel mai convenabil prin metode cromatografice (N. S. Subba-Rao, 1957; B. O. Phinney și colab., 1957; M. Podojil și V. Svecik, 1960; M. Sternberg și R. Voinescu, 1961).

A fost indicată o metodă colorimetrică pentru dozarea unor cantități mici de acid giberelic (H. D. Graham și L. B. Thomas, 1961).

Pentru încercarea biologică a acidului giberelic a fost recomandată o metodă comodă care folosește embrionii de *Avena fatua* (J. M. Naylor și G. M. Simpson, 1961).

ROL FIZIOLOGIC

Substanțele de creștere promovează alungirea celulelor și creșterea organelor vegetale. Cu privire la mecanismul după care acționează substanțele de tipul acidului 3-indolil-acetic s-a emis ipoteza că ele ar

anihila efectul unor inhibitori ai creșterii, cum sînt de exemplu unii ioni metalici, formînd cu aceștia combinații complexe de tipul chelaților sau că ele ar elibera enzimele, care intervin în procesul de creștere, din combinații inactive (H. Södling, 1953). După cercetări mai recente formarea unor chelați ai acidului 3-indolil-acetic este puțin probabilă (O. V. S. Heath și J. E. Clark, 1960 ; D. D. Perrin, 1961).

Giberelinele stimulează atît alungirea celulelor, cît și diviziunea celulară (P. W. Brian și colab., 1954, 1959). Ele mai determină scurtarea perioadei de repaus a semințelor, stimulează în unele cazuri germinația, grăbesc înfloritul și dezvoltarea fructelor.

IMPORTANȚA PRACTICĂ

Derivați ai acidului 3-indolil-acetic și alți derivați 3-substituiți ai indolului, preparați pe cale sintetică, găsesc o largă aplicație în agricultură ca stimulatori de creștere și ca ierbicide. Se folosesc de asemenea, îndeosebi în legumicultură și floricultură, gibereline obținute industrial din culturi de *Gibberella*.

E R A T ă

Pag.	rîndul :	in loc de :	se va citi :
73	formula chalcozei, la C ₃		
107	formula chitobiozei, ciclul al doilea		
127	formula 2,3,6-tri-O-metil-D-glucozei, la C ₄		
236	formula D-gliceril-taurinei		
255	formula γ-hidroxi-homoargininei		
258	formula echinulinei		
259	formula L-histidinei		
261	1	2-aminopiridin	2-aminopirimidin
336	formula acidului cetochoaulmoogric		
336	formula acidului Δ ^{2:3, 4:5} -decadienoic		
345	formula acidului corinolic (corinic)		
368	formula α ₁ -sitosterolului		
481	formula citozinei		
565	formula rodanin-derivatului retinenului		
637	formulele DPN și DPNH		